

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Doc. 1-1 on ss 4 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Drying wetting, washing and/or cleaning agent or component - with superheated steam, allowing regulation of e.g. bulk density

Patent Number : WO9315811

International patents classification : B01D-001/18 B01D-005/00 B01F-017/00 C11D-001/12 C11D-011/00 C11D-011/02 C11D-017/00 F26B-003/00 F26B-003/08 B01D-053/26 B01J-002/02 B01J-002/16 C01B-033/20 C11D-011/04 C11D-017/06 F26B-003/12 F26B-021/04 F26B-025/00

• Abstract :

WO9315811 A In drying wet wetting, washing and/or cleaning agents (IA) and/or components (IB) of these and their aq. solns. and/or suspensions with superheated steam (II), which is recycled after removing the fraction of water vapourised in the drying stage, (II) leaves the drying zone at a temp. of min. 150 (esp. min. 180) deg.C and the internal pressure of the (II)-filled system is at or esp. above normal to prevent air entering, e.g. at sites of damage, the internal pressure pref. being under ca. 50 mbar gauge.

(I) may be zeolite cpds., esp. NaA zeolite. Pref. the starting material is spray dried through nozzle(s), e.g. with rotating discs, and the inlet temp. (Ti) of (II) is min. 250 deg.C. To produce high bulk density, Ti is min. 325, esp. min. 350 deg.C and the amt. (Wv) of water vapourised is min. 300 (esp. min.) 400 kg/m².h w.r.t. the cross-section of the drying zone. To produce the bulk density, Ti is max. 280 deg.C and Wv is 100-250 kg/m².h. In both cases, the (II) throughput is 1.0-4.0 (pref. 1.5-3.0, esp. 1.8-2.5) m³/m².s.

Additives (III) may be incorporated in the incompletely dry prod. to bind the residual water (partly), so that the dry prod. has storage-stable bulk and free-running property and (III) pref. are (partly) added to the aq. soln. or suspension before drying.

ADVANTAGE - (I) with the required properties, e.g. bulk density, can be produced by using suitable operating parameters. (Dwg.0/0)
US5536430 A The process of producing anionic surfactant concentrates contg. at least about 35% by wt. of anionic surfactant in the form of solid, free-flowing powders or granules having an absorbent porous inner structure and an apparent density of from about 150 to about 370 g./l., comprising preparing aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates and drying the aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates with a drying medium consisting of superheated steam. (Dwg.0/0)

US5544427 A A process for the production of pourable and free flowing granules for use as wetting agents, detergents or cleaning products comprising:

- drying an aqueous solution or suspension of materials selected from the group consisting of wetting agents, detergents, cleaning products and mixtures thereof, in a drying vessel using a hot gas stream of superheated steam to form granules thereof,
- terminating step a) before said granules are damaged by heat,
- freeing said hot gas stream from entrained particles of said materials by means of filters, and
- exposing said filters to bursts of superheated steam to remove any particles of said materials from said filters. (Dwg.0/2)

US5637560 A A process for the production of wetting-, washing- or cleaning-active anionic surfactant salts comprising reacting inorganic or organic bases with anionic surfactant intermediates containing hydrophilic negatively charged groups attached to hydrophobic groups by combining a spray of the bases and the anionic surfactant intermediates to form salts of the anionic surfactant intermediates selected from the group consisting of carboxylates, sulphates, sulphonates, phosphates and phosphonates, and then introducing the spray into an inert gas phase consisting of superheated steam whereby the spray is at least partly dried.

• Publication data :

Patent Family : WO9315811 A1 19930819 DW1993-34 B01D-001/18 Ger 34p * AP: 1993WO-EP00264 19930204 DSNW: AU BB BG BR CA CZ FI HU JP KP KR LK MG MN MW NO PL RO RU SD SK US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE
ES2079981 T3 19960116 DW1996-10 B01D-005/00 FD: Based on EP-625924 AP: 1993EP-0917376 19930204
ES2110596 T3 19980216 DW1998-13 C11D-011/00 FD: Based on EP-626005 AP: 1993EP-0903932 19930209

US5637560 A 19970610 DW1997-29 C11D-011/02 9p AP: 1993WO-EP00262 19930204; 1994US-0284699 19941012; 1996US-0613395 19960311
RU2113455 C1 19980620 DW1999-53 C11D-001/12 AP: 1994RU-0041833 19930209

US5536430 A 19960716 DW1996-34 C11D-011/00 12p FD: Based on WO9316165 AP: 1993WO-EP00302 19930209; 1994US-0290860 19941012

US5544427 A 19960813 DW1996-38 F26B-003/08 9p FD: Based on WO9315812 AP: 1993WO-EP00265 19930204; 1994US-0284694 19940812

DE4206050 A1 19930902 DW1993-36 C11D-001/12 9p AP: 1992DE-4206050 19920227

AU9334530 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based on WO9316164 AP: 1993AU-0034530 19930204

AU9334532 A 19930903 DW1994-01 B01D-001/18 FD: Based on WO9315811 AP: 1993AU-0034532 19930204

AU9334960 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based on WO9316165 AP: 1993AU-0034960 19930209

DE4206495 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/02 11p AP: 1992DE-4206495 19920302

DE4206521 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/00 14p AP: 1992DE-4206521 19920302

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

(HENK) HENKEL KG

(COGN-) COGNIS GES BIO & UMWELTECHNOLOGIE MBH

Inventor(s) : FUES J; RAEHSE W; BECK W; WELPER S; GRUBER B; PAATZ K; PATTERBERG H; POLY W; SYLDATH A; JUNG D; FUES JF; SONNEMANN D; KOCH O; VOGLER R; FUS J; REZE W

CN1076383 A 19930922 DW1994-25 B01F-017/00 AP:
 1993CN-0101459 19930211
 CN1076482 A 19930922 DW1994-25 C11D-011/02 AP:
 1993CN-0101454 19930211
 DE4208773 A1 19930923 DW1993-39 F26B-003/00 11p AP:
 1992DE-4208773 19920319
 CN1076721 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 # AP:
 1993CN-0101453-19930211
 CN1076722 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 AP:
 1993CN-0101457 19930211
 CN1076723 A 19930929 DW1994-26 C11D-017/00 AP:
 1993CN-0101455 19930211
 TW-234142 A 19941111 DW1995-04 C11D-011/02 AP:
 1993TW-0101639 19930305
 EP-625924 A1 19941130 DW1995-01 B01D-005/00 Ger FD:
 Based on WO9315816 AP: 1993EP-0917376 19930204; 1993WO-
 EP00263 19930204 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL
 SE
 EP-626005 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:
 Based on WO9316165 AP: 1993EP-0903932 19930209; 1993WO-
 EP00302 19930209 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL
 SE
 EP-626006 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:
 Based on WO9316164 AP: 1993EP-0917387 19930204; 1993WO-
 EP00262 19930204 DSR: DE ES FR GB IT
Priority n° : 1992DE-4208773 19920319; 1992DE-4204035
 19920212; 1992DE-4204090 19920212; 1992DE-4206050
 19920227; 1992DE-4206495 19920302; 1992DE-4206521
 19920302; 1992DE-4209434 19920319; 1992DE-4234376
 19921012; 1993CN-0101453 19930211; 1992DE-4209432
 19920324
Covered countries : 42
Publications count : 23
Cited patents : DE2746927; GB2064346; US3325970;
 US4289577; DE4030688; WO9205849; EP-319819; FR2002088;
 US3946495; US4171243; US4376010

• Accession codes :

Accession N° : 1993-272606 [34]
Related Acc. N° : 1993-265373 1993-
 265395 1993-272607 1993-272608 1993-
 272610 1993-272611 1993-272870 1993-
 272871 1994-151298
Sec. Acc. n° CPI : C1993-121588
Sec. Acc. n° non-CPI : N1993-209397

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-D03 J08-F02
Derwent Classes : A97 D15 D25 E19 J01
 J04 J08 Q76

• Update codes :

Basic update code : 1993-34
Equiv. update code : 1993-36; 1993-37;
 1993-39; 1994-01; 1994-25; 1994-26; 1995-
 01; 1995-04; 1996-10; 1996-34; 1996-38;
 1997-29; 1998-13; 1999-53



DEUTSCHES
PATENTAMT

71 Anmelder:

Cognis Gesellschaft für Bio- und Umwelttechnologie
mbH, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:

Rähse, Wilfried, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Fues,
Johann Friedrich, Dr., 4048 Grevenbroich, DE; Beck,
Wilhelm, 4000 Düsseldorf, DE; Koch, Otto, Dr., 5653
Leichlingen, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Granulaten, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel geeignet sind

57 Die Granulate werden aus ihren wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen durch Wirbelschicht-Sprühgranulation in einem heißen Fluidisierungsgas im Bereich des Normaldrucks hergestellt. Man arbeitet mit überhitztem Wasserdampf als Fluidisierungsgas und trägt das Granulat vor dessen Gefährdung durch thermische Einwirkung aus dem Granulator aus. Die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Gutes wird gegebenenfalls durch Zusatz zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigter Mischungsbestandteile und/oder eine Nachbehandlung sichergestellt. Man arbeitet im geschlossenen System mit einem Wasserdampfkreislaufstrom, dem man den verdampften Wasseranteil des Einsatzgutes als Teilstrom entzieht und die abgegebene Wärmemenge wieder zuführt. Das Verfahren kann abgasfrei und frei vom beladenem Abwasser durchgeführt werden, ohne daß bei der großtechnischen Anwendung eine Qualitätsverschlechterung des erhaltenen Granulats eintritt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schütt- und rieselfähigen Granulaten von Wertstoffen oder Wertstoffgemischen, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind, aus ihren wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen durch Wirbelschicht-Sprühgranulation in einem heißen Fluidisierungsgas im Bereich des Normaldrucks.

Zur Erzeugung von Partikeln aus anfänglich flüssigem Produkt, also aus Lösungen oder Suspensionen, kommen in der technischen Anwendung insbesondere die Sprühtrocknung, die Sprühtrocknung mit integrierter Wirbelschicht-Agglomeration und die Wirbelschicht-Sprühgranulation in Frage. Üblicherweise wird bei der Herstellung von Granulaten aus wäßrigen Zubereitungen von Wertstoffen der eingangs genannten Art seit Jahrzehnten weltweit in großtechnischen Maßstab die Sprühtrocknung eingesetzt. Als Trocknungsgasstrom werden Heißluft oder Gemische von Luft und heißen Verbrennungsabgasen verwendet. Textilwaschpulver sowie Wertstoffe und Wertstoffgemische zur Herstellung von Textilwaschmitteln in schütt- und rieselfähiger Pulverform werden in sogenannten Sprühtürmen in der Regel im Bereich des Umgebungsdrucks in Gegenstrom-, seltener in Gleichstromfahrweise, großtechnisch gewonnen.

Auch der Einsatz der Wirbelschicht-Sprühgranulation zur Herstellung von Waschmittelgranulaten ist aus dem Stand der Technik bekannt (Uhlemann in Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 10, S. 822–834 und EP-B 1 63 836). In diesem Verfahren, das zur Herstellung pulverförmiger Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel allerdings viel seltener durchgeführt wird, werden Feststoffpartikel in einem aufwärtsgerichteten Gasstrom in der Schwebe gehalten. In diesem Zustand sind die Partikel voneinander getrennt und so beim Einsprühen von Flüssigkeit in das Wirbelbett für die Sprühtropfen rundum zugänglich. Außerdem findet in diesem Zustand ein intensiver Wärme- und Stoffaustausch zwischen den Feststoffpartikeln und dem Gasstrom statt.

Wenn nun ein schwebendes Partikel von einem Sprühtropfen getroffen wird, verteilt sich das flüssige Produkt des Sprühtropfens auf dem festen Untergrund durch Spreitung. Der intensive Wärme- und Stoffaustausch mit dem umgebenden Gasstrom führt zu einer Trocknung und Verfestigung des Flüssigkeitsfilms. Durch vielfaches Aufsprühen, Spreiten und Verfestigen wächst das Partikel zwiebelartig. Das Teilchen mit der Wunschkorngröße ist kompakt und auch nahezu rund.

Bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation wäßriger Zubereitungen der eingangs genannten Stoffe wird wie bei der Sprühtrocknung mit Heißluft als Fluidisierungsgas gearbeitet. Aus der EP-B-1 63 836 ist ferner der Einsatz von Stickstoffgas genannt.

Zu den Vorteilen des Trocknungsverfahrens unter Einsatz von Heißluft als Trockengas zählt unter anderem neben der beliebigen Verfügbarkeit der Gasphase die Möglichkeit, in offenen Systemen arbeiten zu können, die eine Entsorgung der mit Feuchtigkeit beladenen Heißgasphase durch Abgeben in die Außenluft technisch problemlos ermöglichen. Intensive physikalisch-chemische Untersuchungen über den Ablauf des Trocknungsverfahrens haben darüber hinaus gezeigt, daß die Trocknung mit Heißluft auch schon bei Einsatz vergleichsweise milder Heißgastemperaturen wirkungsvoll und rasch abläuft. Der Trocknungsvorgang am feuchten Partikel setzt weitgehend unabhängig von der Temperatur des verwendeten Heißgases schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen – beispielsweise bei Temperaturen der Partikel von etwa 40°C – ein und setzt sich unter vergleichsweise langsamer Steigerung der Partikeltemperatur bis zum Siedebereich des Wassers unter Normaldruck fort. Insgesamt verläuft der Trocknungsvorgang in Heißluft rasch und gerade auch in den letzten Trocknungsstufen sehr effektiv, so daß die Wertstoffe beim Trocknen zum rieselfähigen Gut einer vergleichsweise milden Temperaturbelastung ausgesetzt sind.

Von den Nachteilen und Einschränkungen dieses Verfahrenstyps gerade für das durch die Erfindung angesprochene Sachgebiet der Trocknung von Wertstoffen bzw. Wertstoffgemischen aus den Bereichen der Textilwaschmittel und/oder Reinigungsmittel sei beispielhaft auf die folgenden Punkte verwiesen: Zahlreiche dieser Wertstoffe sind – insbesondere im Fall organischer Komponenten – oxidationsempfindlich. Die Behandlung mit Heißluft kann besonders im höheren Temperaturbereich zu Schädigungen führen. Die Auftrocknung rein oder weitgehend organischer Wertstoffe, z. B. von Tensiden auf Naturstoffbasis, schafft beträchtliche Probleme aus der Brand- oder gar Explosions-Gefahr des Trockengutes. Wichtige Wertstoffkomponenten, insbesondere Niotenside des Waschmittelbereichs, zeigen eine mehr oder weniger starke Pluming-Neigung, d. h. zum Übergang organischer Aerosole in die dampfbeladene Abluft der Sprühtürme. Insgesamt besteht die erhöhte Gefahr der Umweltbelastung durch die großen Mengen der verarbeiteten wäßrigen, festen und gasförmigen Materialanteile und Hilfsstoffe. Überlegungen zur Kreislaufführung des Trocknungsgasstromes haben in der gewerblichen Anwendung dieses Verfahrens keinen durchgreifenden Niederschlag gefunden.

Bei der Wirbelschichttrocknung ist es ferner bekannt, an Stelle von Heißluft als Trocknungsgas Heißdampf einzusetzen (Gehrmann, Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 10, S. A 512–A 520). Hier werden besonders geringe Emissionen (Abwasser, Abluft) erreicht, in dem die ausgetriebenen Brüden kondensiert werden. Nach dem Stand der Technik ist dieses Verfahren jedoch nur für relativ temperaturunempfindliche Produkte, wie z. B. Braunkohle oder Klärschlamm einsetzbar. Als Anwendungsgebiet wird ferner die Trocknung von Papierpulpe genannt. Im gleichen Dokument wird zur Reduktion von Emissionen bei der Trocknung temperaturempfindlicher Produkte der Einsatz von Vakuumtrocknern empfohlen, gleichzeitig aber auch auf die Schwierigkeiten beim kontinuierlichen Betreiben dieser Apparate mit rieselfähigen Schüttgütern hingewiesen.

Auch beim Trocknen von temperaturempfindlichen Produkten im Dampfwirbelschichttrockner treten Probleme auf. Die Trocknungsgeschwindigkeit im Temperaturbereich um 150°C ist für überhitzten Wasserdampf nämlich deutlich niedriger als für Heißluft. Erst die Steigerung der Arbeitstemperatur auf 250°C bringt eine Annäherung der Trocknungsgeschwindigkeiten. Eine Trocknung der Wertstoffe der eingangs genannten Art auf übliche Restfeuchtegehalte bei einer akzeptablen Trocknungsdauer läßt sich beim Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas daher nur mit derart hohen Arbeitstemperaturen erreichen, bei denen eine

nicht mehr akzeptable Temperaturschädigung des Einsatzgutes auftritt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das Verfahren der eingangs genannten Art zu verbessern, so daß es abgasfrei und frei von beladenem Abwasser durchgeführt werden kann, ohne daß bei der großtechnischen Anwendung des Verfahrens eine Qualitätsverschlechterung des erhaltenen Granulats eintritt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man mit überhitztem Wasserdampf als Fluidisierungsgas arbeitet, dabei das Granulat vor dessen Gefährdung durch thermische Einwirkung aus dem Granulator austrägt und die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Gutes gegebenenfalls durch Zusatz zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigter Mischungsbestandteile und/oder eine Nachbehandlung sicherstellt und daß man im geschlossenen System mit einem Wasserdampfkreislaufstrom arbeitet, dem man den verdampften Wasseranteil des Einsatzgutes als Teilstrom entzieht und die abgegebene Wärmeenergie wieder zuführt. Die Energiezufuhr kann außerhalb des Trocknungsbehälters durch Überhitzung des Wasserdampfs und/oder innerhalb über integrierte Wärmetauscher erfolgen.

In der älteren Anmeldung DE-A 40 30 688 ist ein Verfahren zur Gewinnung solcher feinteiliger fester schütt- bzw. rieselfähiger Wertstoffe oder Wertstoffgemische für Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel aus ihren wäßrigen Zubereitungen beschrieben, wobei überhitzter Wasserdampf als trocknender Heißgasstrom eingesetzt und dabei die Trocknung des partikulären Gutes vor dessen Gefährdung durch thermische Einwirkung abgebrochen wird. Erforderlichenfalls wird dabei die lagerbeständige Schütt- bzw. Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Gutes durch Zusatz solcher Mischungsbestandteile sichergestellt, die zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigt sind. Neben oder anstelle dieser Maßnahme kann auch eine Nachbehandlung zur Homogenisierung des Restfeuchtegehaltes im partikulären Gut und/oder dessen Nach Trocknung unter wertstoffschonenden Bedingungen angeschlossen werden.

Zur Erzeugung von Granulaten wird jedoch in der älteren Anmeldung die Sprühtrocknung eingesetzt. Eine Trocknung in einer Wirbelschicht ist nur bei der Nachbehandlung des getrockneten Gutes optional vorgesehen.

Die nachfolgend geschilderte Erfindung betrifft eine gezielte Ausgestaltung dieses Verfahrens aus der genannten älteren Anmeldung. Aus Gründen der Vollständigkeit der Erfindungsoffenbarung wird hiermit die Offenbarung dieser älteren Anmeldung ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang, daß bis heute die praktischen Erfahrungen beim Einsatz von Trocknungsverfahren unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas sehr beschränkt sind, obwohl diese Technologie an sich seit dem Anfang dieses Jahrhunderts bekannt ist und in der Literatur wiederholt beschrieben wird. Die ältere Patentanmeldung DE-A 40 30 688 setzt sich mit dem einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik ausführlich auseinander. Auf diese Angaben der älteren Anmeldung sei hier verwiesen und lediglich die nachfolgenden Veröffentlichungen benannt, die ihrerseits umfangreiche Literaturverzeichnisse zu diesem Arbeitsgebiet enthalten: A. M. Trommelen et al. "Evaporation and Drying of Drops in Superheated Vapors" AIChE Journal 16 (1970) 857—867; Colin Beeby et al. "STEAM DRYING" Soc of Chem Eng, Japan, Tokyo (1984), 51—68 sowie W. A. Stein "Berechnung der Verdampfung von Flüssigkeit aus feuchten Produkten im Sprühturm" Verfahrenstechnik 7 (1973) 262—267.

Ein für das Verständnis der Erfindung wesentlicher grundsätzlicher Unterschied der Trocknung mit Heißluft zur Trocknung mit überhitztem Wasserdampf ist auffallend: Beim Arbeiten mit dem Heißluftstrom setzt der Trocknungsvorgang bereits bei niederen Guttemperaturen wirkungsvoll ein. Die Wasserabreicherung ist dabei derart ausgeprägt, daß beim Erreichen der Guttemperatur von etwa 100°C die Trocknung schon nahezu abgeschlossen ist. So sind beispielsweise bis zu ca. 90% des insgesamt vorhandenen Wassers zu diesem Zeitpunkt aus dem Tropfen bereits ausgetragen. Völlig anders sieht der Verlauf der Tropfentemperatur beim Einsatz von Heißdampf aus. Durch Kondensation des Heißdampfes auf dem kühleren Einsatzgut und Abgabe der Kondensationswärme an das zu trocknende Gut findet eine spontane Aufheizung des wäßrigen Tropfens auf die Siedetemperatur des Wassers unter Arbeitsbedingungen statt, beim Arbeiten unter Normaldruck also auf Temperaturen von etwa 100°C. Diese Siedetemperatur wird als Mindesttemperatur während des gesamten Trocknungszeitraums im Guttropfen beibehalten. Die jeweilige Beladung der wäßrigen Phase mit den zu gewinnenden Trockenstoffen führt — in Abhängigkeit vom Trocknungsgrad des Tröpfens — zu individuellen Abweichungen des Temperaturverlaufs nach oben zu einem früheren oder späteren Zeitpunkt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird unter bewußter Inkaufnahme gewisser Einschränkungen bezüglich des Trocknungsergebnisses im Endprodukt von den vielgestaltigen Vorteilen des Austausches der Heißluft durch überhitzten Wasserdampf im Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren gerade bei dem erfindungsgemäß betroffenen temperaturempfindlichen Trocknungsgut Gebrauch gemacht. Als ein wesentliches Element sieht die Erfindung hier vor, im Trockengut Restfeuchten zu tolerieren, die — in Abhängigkeit vom Einzelfall — durchaus beträchtlich sein können, gleichzeitig aber entweder durch gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfsmittel die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des derart aufgetrockneten kornförmigen Gutes sicherzustellen und/oder eine Nachbehandlung z. B. eine Nach Trocknung vorzusehen. Die Hilfsstoffe können dabei, wie im nachfolgenden noch geschildert wird, ihrerseits ausgewählte Wertstoffe für den geplanten Einsatzzweck oder Inertstoffe sein. Erfindungsgemäß gelingt damit die Einhaltung der Qualitätsnormen der bekanntlich komplexen Anforderungen an die durch die Erfindung betroffenen Mehrstoffgemische auf Basis organischer und anorganischer Mischungskomponenten — beispielsweise Textilwaschmittel — ohne Qualitätseinbuße, jedoch unter Wahrnehmung der Vorteile der Trocknung mit überhitztem Wasserdampf. Oxidationsprozesse an gefährdeten Komponenten der Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel sind unterbunden; Brand- und Explosionsgefahren sind ausgeschaltet. Da der Trocknungsdampf im Kreislauf gefahren wird, entfällt die Abgabe unerwünschter Komponenten in die Umgebungsluft. Lediglich der aus dem zu trocknenden Gut entstandene Dampfteilstrom wird ausgeschleust und bedarf der Reinigung. Dabei anfallende mitgetragene Gutanteile werden verwertet. Auch sonstige technologische Vorteile für die Auslegung der entsprechenden Einrichtungen können genutzt werden.

Der außerhalb des Wirbelbetts am Dampfkreislauf vorgenommene Energieeintrag kann in jeder bekannten beliebigen Form vorgenommen werden. Bevorzugt ist aber die indirekte Wärmeübertragung. Als Beispiel sei die Verwendung von Rohrbündelsystemen erwähnt, die einerseits von Heizgasen beliebigen Ursprungs und andererseits — aber getrennt von diesen Heizgasen — von dem aufzuheizenden Wasserdampfstrom durchströmt werden.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung wird dieser indirekte Energieeintrag in den Dampfkreislaufstrom mittels eines oder mehrerer integrierter Brenner mit indirekter Wärmeübertragung auf den Dampfstrom vorgenommen, wobei brennerseitig die heißen Verbrennungsgase unmittelbar in den Wärmeaustauscher eingeleitet werden, der in den Dampfkreislaufstrom integriert ist. Die Temperatur der Verbrennungsgase kann dabei beispielsweise im Bereich von etwa 400 bis 1 000°C und insbesondere im Temperaturbereich von etwa 650 bis 960°C liegen. Zur optimalen Wärmeausnutzung und damit zur Kostensenkung des Gesamtverfahrens kann es zweckmäßig sein, eine anteilige, bevorzugt möglichst weitgehende Kreislaufführung auch der Rauchgase vorzusehen. So können beispielsweise wenigstens 30 Vol.-% und vorzugsweise mehr als 40 Vol.-% der heißen Rauchgase nach dem Verlassen des integrierten Wärmeaustauschers im Kreislauf zur weiteren Energieverwertung wieder zurückgeführt werden. Vorzugsweise liegt die Menge der Rauchgaskreislaufführung bei mehr als 60 Vol.-% und dabei häufig im Bereich von etwa 70 Vol.-% der zugeführten Verbrennungsgase. Zum Betrieb des Brenners sind alle üblichen Brenngase, insbesondere Erdgas oder vergleichbare niedere Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische und/oder Wasserstoff geeignet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt man dem Heißdampf hauptsächlich Wärmeenergie über innen- oder außenliegende Wärmeaustauscher zu, wobei der Heißdampf als Übertragungsmedium dient. Durch den zuverlässigen und totalen Ausschluß von Schadstoffen, insbesondere Sauerstoff und Kohlendioxid, im Trocknungsgas sind unerwünschte oxydative Angriffe am zu trocknenden Gut ebenso ausgeschlossen wie die Bildung von Carbonatsalzen bzw. Carbonatablagerungen, die in den meist basischen Wertstoffen des hier betroffenen Arbeitsbereiches beim Arbeiten mit Rauchgas enthaltenden Trocknungsgasen unvermeidlich sind. Der Einsatz von im Wirbelbett integrierten Wärmeaustauschern zur zusätzlichen Beheizung ermöglicht eine besonders effektive Wärmeübertragung und erlaubt eine erhebliche geringere Dampftemperatur als die alleinige Beheizung durch Einleiten von Heißdampf, um die gleiche Restfeuchte zu erhalten, so daß die thermische Beanspruchung des zu trocknenden Guts gering ist. Diese Verfahrensvariante eignet sich besonders für Trocknungsgut mit mittlerer Temperaturempfindlichkeit. Bei der Trocknung thermisch sensibler Wertstoffe und Wertstoffgemische sind vorteilhafter ausschließlich externe Wärmeaustauscher einzusetzen, wobei man kürzere Verweilzeiten als bei im Wirbelbett integrierten Wärmeaustauschern einstellt.

Erfindungsgemäß wird im geschlossenen System mit einem Wasserdampfkreislaufstrom gearbeitet, dem der verdampfte Wasseranteil des Einsatzgutes entzogen wird, während der insbesondere im Trocknungsschritt abgegebene Energiebetrag dem Kreislaufstrom wieder zugeführt wird. Der abgezogene Wasserdampfstrom wird nach der Reinigung von mitgetragenen Anteilen des Einsatzgutes in einer wichtigen Ausführungsform als Brauchdampf anderweitig verwendet, nachdem gewünschtenfalls zunächst Druck und Temperatur dieses Dampfstromes den dort geforderten Bedingungen angeglichen worden sind. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es zweckmäßig, mindestens einen Anteil dieses abgezogenen Dampfstromes zu kondensieren. Die dabei anfallende wäßrige Flüssigphase wird vorzugsweise nach Aufkonzentrierung zusammen mit den darin vorliegenden ausgekreisten Wertstoffanteilen zur Zubereitung der zu trocknenden wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen eingesetzt.

Bevorzugt wird ferner mit Innendrücken des dampferfüllten Systems im Bereich des Normaldrucks gearbeitet. Dabei werden aber insbesondere derart angehobene Drücke im Kreislaufsystem eingestellt, daß, beispielsweise an Schadstellen, wie sie in großtechnischen Anlagen niemals völlig auszuschließen sind, Lufteinbrüche in das dampferfüllte Kreislaufsystem mit Sicherheit verhindert werden können.

Das Arbeiten im Bereich des Normaldrucks ermöglicht den vergleichsweise komplikationslosen Betrieb auch in großtechnischen Anlagen mit den geforderten hohen Stoffdurchsätzen pro Zeiteinheit. Da Fremdgas, insbesondere Luft, in das mit Wasserdampf erfüllte Kreislaufsystem nicht einbrechen kann, sind Sekundärschädigungen der angestrebten hochwertigen Produktbeschaffenheit damit zuverlässig ausgeschlossen. Geeignete Arbeitsdrücke liegen beispielsweise im Bereich bis etwa 150 mbar, zweckmäßig bis etwa 75 mbar und vorzugsweise unterhalb 50 mbar. Der Bereich von etwa 5 bis 15 mbar System-Innendruck kann besonders bevorzugt sein. Die Trocknung mit überhitztem Wasserdampf im Sinne der Erfindung ist prinzipiell natürlich auch bei Unterdrücken, insbesondere im Bereich mäßiger Unterdrücke, möglich, erfordert dann aber einen erhöhten technischen Aufwand zur Sicherstellung des Ausschlusses möglicher Schadstellen im Kreislaufsystem, durch die unerwünschte Lufteinbrüche ausgelöst würden.

Wesentlich in der erfindungsgemäßen Lehre ist der Verzicht auf die Einstellung optimaler Trocknungsergebnisse durch Heißdampfeinwirkung im Verfahrensendprodukt. Restfeuchten, auch durchaus beträchtlichen Ausmaßes, können toleriert werden, wenn in der Zusammensetzung des Gutes sichergestellt ist, daß durch eine Art "Innerer Trocknung" eine so weitgehende Bindung dieses Restwassers stattfindet, daß die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes gewährleistet ist.

Verlangt die Temperaturempfindlichkeit des zu trocknenden Wertstoffs oder Wertstoffgemisches die Beibehaltung nicht unbeträchtlicher Wassermengen im Produkt der Haupttrocknung und damit gegebenenfalls die Bindung dieses Restwassers zur Sicherung der lagerbeständigen Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes, so werden erfindungsgemäß Hilfsstoffe eingesetzt, die bevorzugt als partikulärer Festkörper zur Wasserfixierung befähigt sind. Eine solche Fixierung von Restwasser kann beispielsweise über dessen Einbindung als Kristallwasser erfolgen. Ebenso ist aber auch eine rein absorptive Bindung begrenzter Wassermengen in Feststoffteilchen der hier betroffenen Art möglich, ohne daß dadurch eine unerwünschte Klebrigkeit bzw. Haftung der Teilchen aneinander bewirkt wird. Die Hilfsstoffe werden dabei in wenigstens so hinreichender

Menge eingesetzt, daß trotz der im Gut verbliebenen Restfeuchte die Schütt- und Lagerbeständigkeit gewährleistet ist.

Die das Restwasser bindenden Hilfsstoffe können in einer Ausführungsform der Erfindung dem getrockneten Frischgut zweckmäßigerweise unmittelbar nach dessen Ausschleusung aus dem Granulator zugesetzt und damit intensiv vermischt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Hilfsstoffe allerdings, zumindest anteilsweise, den wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen schon vor der Wirbelschicht-Sprühgranulation zugemischt. Möglich ist diese zuletzt genannte Ausführungsform immer dann, wenn die jeweilige Temperaturempfindlichkeit des zu trocknenden Gutes eine so weitgehende Trocknung zuläßt, daß die verbleibende Restfeuchte in hinreichendem Ausmaß durch solche mitverwendeten Hilfsstoffe aufgenommen und gebunden werden kann.

In einer in diesem Zusammenhang bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Restwasser bindende Hilfsstoffe entsprechende Wertstoffe aus dem Bereich der Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel eingesetzt, die ihrerseits hinreichend temperaturempfindlich sind. Typische Beispiele hierfür sind kristallwasserbindende anorganische Wertstoffe aus den Klassen der Builder-Komponenten, der Waschalkalien und/oder der sogenannten Stellmittel, z. B. kristallwasserbindende Silikatverbindungen, insbesondere Zeolithe. Ein für Textilwaschmittel besonders charakteristisches Beispiel ist heute der Zeolith-NaA in Waschmittelqualität mit einem Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g — vergleiche hierzu die Angaben der DE 24 12 837. Beispiele für kristallwasserbindende Waschalkalien sind Soda oder Natriumbicarbonat, während Natriumsulfat als Neutralsalz bzw. Stellmittel beträchtliche Mengen an Kristallwasser binden kann. Neben oder anstelle solcher Hilfsstoffe mit der Fähigkeit zur Kristallwasserbindung binden kann aber das Restwasser auch durch Hilfsmittel bzw. entsprechende Wertstoffe mit der Fähigkeit zur absorptiven Wasserbindung eingesetzt werden. So ist es bekannt, daß bekannte Vergrauungsinhibitoren auf Stärke- bzw. Zellulosebasis, textilweichmachende Hilfsmittel, insbesondere auf Basis anorganischer, quellfähiger Silikate, aber auch eine Reihe von unter Normalbedingungen festen organischen Tensidverbindungen beträchtliche Wassermengen aufnehmen können, ohne mit einer unerwünschten Oberflächenklebrigkeit darauf zu reagieren.

Je nach der Temperaturempfindlichkeit der eingesetzten Wertstoffe bzw. Wertstoffgemische einerseits und der Natur und der Menge der mitverwendeten Hilfsstoffe andererseits können beträchtliche Restwassergehalte im aufgetrockneten Gut zurückbleiben, ohne dessen lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit zu gefährden. Erfindungsgemäß ist daher vorgesehen, die Trocknung mit überhitztem Wasserdampf bei Restwassergehalten des aus der Wirbelschicht entnommenen Gutes im Bereich von etwa 1 bis 20 Gew.-% abubrechen, wobei Restwassergehalte im Bereich von etwa 5 bis 15 Gew.-% bevorzugt sind. Die hier angegebenen Bereiche beziehen sich dabei auf das Gewicht des aus der Wirbelschicht ausgetragenen Gutes. Erfindungsgemäß ist weiterhin bevorzugt, den Anteil dieses Restwassers, der nicht als Kristallwasser gebunden ist, auf höchstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise auf nicht mehr als etwa 3 bis 4 Gew.-% einzugrenzen. Auch hier gilt zur Gew.-%-Angabe das zuvor gesagte.

Die Arbeitsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglichen den Einsatz hoher Temperaturen der im Kreislauf geführten Wasserdampfphase im Bereich der Trocknung im Wirbelbett. Wird die Wärme ausschließlich über die Dampfphase eingebracht, so sind Arbeitstemperaturen im Bereich von etwa 270 bis 350°C in der Wasserdampfphase besonders geeignet. Diese Temperaturangaben beziehen sich jeweils auf die Temperatur des dem Wirbelbett zugeführten, auf Optimal-Temperatur aufgeheizten Wasserdampfstromes.

Beim Einsatz in das Wirbelbett integrierter Wärmeaustauscher wird die Wärme überwiegend durch diesen Wärmeaustauscher eingebracht. Die Wasserdampfphase dient zur Fluidisierung. In diesem Fall liegen die bevorzugten Eintrittstemperaturen des Wasserdampfes erheblich niedriger, nämlich bei 150°C bis 180°C. Die hier geringere Trocknungsgeschwindigkeit wird über die größere Bettlänge und/oder Betthöhe und damit durch die größere Verweilzeit in der Trocknungszone ausgeglichen. Je nach Temperaturempfindlichkeit des Trocknungsguts ist daher eine der beiden Ausführungsformen vorteilhafter.

Weitgehend energetische Überlegungen — insbesondere auch zu der beabsichtigten Weiterverwendung des auszukreisenden Dampfteilstromes — bestimmen die Mengenverhältnisse zwischen der zu verdampfenden flüssigen Wassermenge und der zugeführten Menge des überhitzten Wasserdampfes. Möglich sind hier Ausführungsformen, die nur eine beschränkte Absenkung der Dampftemperatur nach Verlassen des Wirbelbetts vorsehen, während in anderen Ausführungsformen eine weiterführende Ausnutzung der thermischen Energie des Wasserdampfes bis zu einer Absenkung der Dampftemperatur in die Nähe der Kondensationstemperatur zweckmäßig sein kann. Möglich ist es auch, in an sich bekannter Weise die Wirbelschicht in verschiedene Zonen einzuteilen: Hoch- und Mitteltemperaturzone sowie Kühlzone.

Eine besonders interessante Ausführungsform der Erfindung sieht die Rückgewinnung und Verwertung der Kondensationswärme des aus dem Kreislauf ausgeschleusten Wasserdampfanteiles vor. Durch den Einsatz geeigneter Arbeitsschritte kann dabei die Recyclisierung auch der geringen Wertstoffanteile sichergestellt werden, die über den ausgeschleusten Heißdampfstrom den primären Kreislauf des Dampfes verlassen haben. Hier kann beispielsweise unter Ausnutzung der Kondensationswärme des ausgeschleusten Dampfanteiles wie folgt gearbeitet werden:

In einer bevorzugt mehrstufigen Eindampfanlage wird unter Ausnutzung der Kondensationswärme des abgezogenen Dampfteilstromes das Dampfkondensat aufkonzentriert. Das dabei anfallende Restkonzentrat wird in den Verfahrensprimärkreislauf zurückgeführt. Insbesondere kann dieses Restkonzentrat dem durch überhitzten Heißdampf zu trocknenden Wertstoffslurry zugegeben werden.

Falls erforderlich, kann bei der Kondensation des aus dem Primärkreislauf ausgeschleusten Heißdampfes eine hier gegebenenfalls anfallende mit geringsten Wertstoffmengen beladene Restgasphase einem nachfolgenden Aufarbeitungsschritt — beispielsweise einer Verbrennung, der Behandlung in Biofiltern oder in Waschanlagen — zugeführt werden. Durch eine solche Kombination der Maßnahmen eines praktisch vollständigen Recyclisie-

rens der jeweiligen Teilströme und der zuverlässigen Vernichtung von letzten Restspuren ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren auf dem hier betroffenen Arbeitsgebiet großtechnischer Fertigung erstmalig die Möglichkeit Wertstoffe und Wertstoffgemische aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel abluftfrei und frei von beladenem Abwasser zu gewinnen.

5 Neben oder an Stelle des Einsatzes von zur Bindung des Restwassers befähigten Hilfsstoffen sieht die Erfindung ferner eine Nachbehandlung des primär angefallenen, teilgetrockneten Granulats vor. Die Nachbehandlung wird durch zwei technische Konzeptionen realisiert, die auch miteinander verbunden werden können.

Die erste dieser Konzeptionen geht davon aus, daß der individuelle Aufrocknungsgrad des jeweils betroffenen Partikels von seiner Teilchengröße bestimmt wird. Wird erfindungsgemäß das Trocknungsverfahren zu einem Zeitpunkt abgebrochen, an dem noch beträchtliche Mengen an Restfeuchte im Gut vorliegen, dann wird 10 eine integrale Betrachtung des Restfeuchtegehaltes der Wirklichkeit nur teilweise gerecht. In der differentiellen Betrachtung der Verteilung dieser Restfeuchte über die einzelnen Gutanteile zeigt sich, daß die Fein- beziehungsweise Feinstanteile sehr weitgehend oder vollständig aufgetrocknet sein können, während die gröberen Gutanteile noch so feucht sind, daß eine lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit für das dem Wirbelbett entnommene Gut noch nicht sichergestellt ist. In einer wichtigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen 15 Verfahrens wird dementsprechend eine "Nachrocknung" des Primärgutes aus der Wirbelschicht durch einen zusätzlichen, mindestens einstufigen Nachbehandlungsschritt erreicht, der — ohne das pulverförmige Gut einer Gefährdung durch Verklebung auszusetzen — zu einer Homogenisierung des Feuchtegehalts über das Gesamtgut unabhängig von der individuellen Teilchengröße führt. Auf diese Weise kann aus den noch vergleichsweise feuchten gröberen Anteilen des Gutes soviel an Restfeuchte in das Fein- und Feinstgut übertragen werden, daß 20 nach diesem Homogenisierungsschritt die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes gewährleistet sind, ohne daß es des zusätzlichen Austrages weiterer Feuchtemengen aus dem Schüttgut bedarf.

Zur Verwirklichung dieser Nachbehandlungsstufe sind alle Verfahrenstechniken geeignet, die den Feuchtigkeitsgehalt der einzelnen Partikel unter gleichzeitiger Verhinderung eines Verklebens der Masse ausgleichen. 25 Lediglich beispielhaft seien hier das Umwälzen, Mischen oder Schütteln des primär angefallenen Gutes im kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren genannt. Besonders geeignet kann eine Nachbehandlung des Gutes in einem nachgeschalteten, weiteren Wirbelbett sein.

Hierbei wird mit beliebigen Gasen, vorzugsweise mit Umgebungsluft, gearbeitet. Oxidative Materialgefährdungen und unerwünschte Verunreinigungen der Abluft treten hierbei nicht oder kaum mehr auf und sind leicht 30 zu beherrschen. Da das zu trocknende Gut dem Wirbelbett mit erhöhter Temperatur — üblicherweise im Bereich von etwa 105°C — entnommen wird, kann über eine solche nachgeschaltete Feuchtigkeitshomogenisierung in einer Wirbelschicht noch eine geringfügige zusätzliche Absenkung der Restfeuchte erzielt werden.

Neben oder anstelle einer solchen Hilfsmaßnahme kann im erfindungsgemäßen Verfahren aber auch eine zusätzliche Trocknung in einer oder mehreren Stufen zur weiteren Absenkung der Restfeuchte vorgesehen sein. 35 Charakteristisch für die Nachrocknung ist, daß hier unter Bedingungen gearbeitet wird, die die Wertstoffe des Trockengutes nicht schädigen. Als Beispiel von Verfahrensparametern zur Risikominderung seien genannt: Absenkung der Temperatur der Heißgasphase, Verzicht auf überhitzten Wasserdampf als Heißgas und dessen Ersatz durch Trocknungsgase anderen Ursprungs, beispielsweise Luft und/oder Inertgas sowie Übergang in eine andere Trocknungstechnologie.

40 Das Verfahren der Wirbelschicht-Sprühgranulation beruht auf dem Wachstum von Keimen, die entweder im Wirbelbett selbst durch nichttreffende, sich verfestigende Sprühtropfen gebildet werden, oder durch Abrieb von schon vorhandenen festen Teilchen erzeugt werden, oder die von außen dem Wirbelbett zugeführt werden. Um eine kontinuierliche Verfahrensführung zu gewährleisten, müssen gleichbleibende Granulationsbedingungen vorherrschen. Alle dem Wirbelbett entnommenen Granulate müssen zahlenmäßig durch neue Keime ersetzt 45 werden. Andererseits muß das Abgas von mitgeführten Feingutanteilen gereinigt werden. Diese feinen Partikel sind aber auch Keimgut. Um auf eine besonders einfache und wirtschaftliche Weise den Ausgleich der oben genannten Partikelbilanz sicherzustellen, wird daher vorgeschlagen, daß man die mit dem Abgas aus dem Wirbelbett entweichenden Feingutanteile abscheidet und als Keime für die Granulatbildung insbesondere intern mit Hilfe eines über dem Wirbelbett angeordneten Staubfilters in das Wirbelbett zurückführt. Die Abscheidung 50 des Feinguts aus dem Abgas kann mit Zyklonen vorgenommen werden. Vorteilhaft ist aber, daß man das Abgas mittels im Kopf des Granulators integrierte und oberhalb des Wirbelbetts angeordnete Tuchfilter reinigt. Damit wird eine Platzersparnis bei der ohnehin erforderlichen Abgasreinigung und Zurückführung der Feingutanteile in das Wirbelbett erreicht.

Damit nur diejenigen Granulate aus dem Wirbelbett entnommen werden, welche die gewünschte Korngröße 55 erreicht haben, wird in einer weiteren Ausgestaltung vorgeschlagen, daß man das Granulat über einen oder mehrere Sieber aus dem Wirbelbett austrägt. Diese sind in platzsparender Weise vorteilhaft im Anströmboden der Wirbelbettapparatur eingesetzt. Besonders vorteilhaft sind dabei Gegenstrom-Schwerkraft-Sieber.

Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere wäßrige Zubereitungen solcher Wertstoffe und Wertstoffkombinationen aus dem Gebiet der Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel, die 60 durch kurzfristige Einwirkung von Wasser bzw. Wasserdampf im Bereich einer Guttemperatur von 100 bis 120°C nicht oder nicht wesentlich geschädigt werden. Geeignet sind insbesondere als Wertstoffbestandteile Komponenten dieser Art, die unter den Arbeitsbedingungen den angegebenen Temperaturbereich wenigstens für einen Zeitraum von etwa 5 s bis 5 min. schadlos überstehen. Entscheidend ist, daß der Zeitraum dieser Temperatureinwirkung im erfindungsgemäßen Verfahren so kurz gehalten wird, daß unter den gewählten 65 Arbeitsbedingungen substantielle Schädigungen des zu trocknenden Gutes noch nicht auftreten. So können beispielsweise auch an sich hydrolysegefährdete Tensidverbindungen unter diesen Arbeitsbedingungen Verweilzeiträume von einigen Sekunden bis einigen Minuten weitgehend unbeschadet überstehen, wenn bestimmte, dem einschlägigen Fachmann bekannte Rahmenbedingungen eingehalten werden. So wird es möglich, daß man

im erfindungsgemäßen Trocknungsverfahren wäßrige Zubereitungen wasserlöslicher und/oder unlöslicher organischer und/oder anorganischer Wertstoffe aus Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln der Trocknung unterwirft, die beispielsweise den nachfolgenden Stoffklassen zuzuordnen sind: Komponenten mit Tensid- bzw. Emulgatorwirkung, anorganische und/oder organische Gerüstsubstanzen oder Builder-Komponenten, Waschalkalien, Stellmittel bzw. Neutralsalze, Textilweichmacher, Bleichaktivatoren, Hilfsstoffe zur Verbesserung des Schmutztragevermögens der Flotten wie Vergrauungsinhibitoren oder auch Abrasivstoffe.

In einer wichtigen Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Trocknung von Wertstoffmischungen für den Aufbau von Textilwaschmitteln eingesetzt. Die zu trocknenden wäßrigen Einsatzmaterialien enthalten dabei waschaktive Tenside zusammen mit Gerüst- bzw. Builder-Substanzen, sowie gewünschtenfalls Waschalkalien und/oder Neutralsalze. Dabei ist hier wenigstens ein Teil der eingesetzten Mehrstoffmischungen zur Bindung und/oder Fixierung von Restwasser, insbesondere in Form von Kristallwasser befähigt. Ebenso wie im Sprühtrocknungsverfahren von Textilwaschmitteln wird bei solchen Stoffmischungen in aller Regel nicht das Textilwaschmittel in seiner Gesamtheit der Wirbelschicht-Sprühgranulation ausgesetzt. Die extreme Temperaturempfindlichkeit peroxidenthaltender Bleichkomponenten, wie Perborat-Monohydrat beziehungsweise -Tetrahydrat und entsprechender anderer besonders temperatursensitiver Komponenten läßt das nicht zu. Als weitere Beispiele seien Enzyme, Duftstoffe, Bleichaktivatoren und andere Kleinkomponenten genannt. Auch die Lehre der Erfindung sieht dementsprechend unter anderem die Herstellung sogenannter Mehrkomponenten-Turmpulver vor, die einen Großteil der das Fertigwaschmittel ausmachenden Komponenten in Mischung vereinigt enthalten, nachträglich aber noch mit flüssigen und/oder festen weiteren Wirkstoffkomponenten beaufschlagt bzw. vermischt werden. Bekannte Beispiele für solche Flüssigkomponenten sind insbesondere leichtflüchtige niotensidische Komponenten, die im erfindungsgemäßen Verfahren zwar nicht mehr über das Abgas in die Umwelt entlassen werden, deren Zugabe zum Gesamtwaschmittel gleichwohl durch nachträgliches Aufdüsen auf ein erfindungsgemäß vorbereitetes saugfähiges Granulat einfach ausgestaltet werden kann.

Im folgenden finden sich allgemeine Angaben von Wertstoffen für die unmittelbare oder mittelbare Verwendung bei der Herstellung von Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln unter Einsatz der erfindungsgemäßen Arbeitsprinzipien, wobei diese Zusammenstellung an heute üblichen Komponenten von Textilwaschmitteln dargestellt ist.

Als anionische Tenside sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100% aus gesättigten C₁₂-18-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Weiterhin geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Besondere Bedeutung kann dabei das erfindungsgemäße Verfahren für entsprechende Verbindungen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs haben.

Als Tenside vom Sulfonatyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C₉-15-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Sulfonate in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-18-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C₁₂-18-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von Alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die Alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Wichtige Tensid- beziehungsweise Emulgatorkomponenten sind in diesem Zusammenhang auch die sogenannten Di-salze, die sich durch Verseifung der zuvor genannten Alpha-sulfonierten Fettsäure-Methylester beziehungsweise durch unmittelbare Sulfonierung von insbesondere gesättigten Fettsäuren — insbesondere C₁₂-18-Fettsäuren — herstellen lassen.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-20-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit insbesondere 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sind geeignete Komponenten. Als Beispiel für Synthese-Alkohole seien Verbindungen wie 2-Methyl-verzweigte C₉-11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid genannt. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Neben den wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykolether-Resten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann der Verschleppungstendenz solcher nichtionischen Tenside dadurch Rechnung getragen werden, daß Komponenten dieser Art ganz oder teilweise nach Abschluß der Wirbelschicht-Sprühgranulation auf das erhaltene Granulat aufgetragen werden. Insbesondere kann das auch Gültigkeit für bei Raumtemperatur flüssige Niotenside haben.

Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)_x einge-

setzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Als organische und anorganische Gerüst- beziehungsweise Builder-Substanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Builder-Substanzen sind feinkristalline synthetische Zeolithe der bereits geschilderten Art. Als weitere Builder-Bestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche mit 50 bis 10% Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50% beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 41 44 226 und 41 46 495 beschrieben sind, sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die – auch als "Waschalkalien" bezeichneten – Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ wie 1:1 bis 1:3,5 brauchbar. Aus den restlichen Gruppen üblicher Waschmittelbestandteile kommen zur Mitverwendung im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere Komponenten aus den Klassen der Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), der Neutralsalze und der textilweichmachenden Hilfsmittel in Betracht.

Geeignete Vergrauungsinhibitoren sind beispielsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische. Als typisches Beispiel für einen geeigneten Vertreter der Neutralsalze ist das bereits erwähnte Natriumsulfat zu nennen. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise quellfähige Schichtsilikate von der Art entsprechender Montmorillonite, beispielsweise Bentonit.

Hochtemperatur-sensitive übliche Mischungsbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, wie Bleichmittel auf Basis von Per-Verbindungen, Enzyme aus der Klasse Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. Bakterienstämme oder Pilze, Stabilisatoren, Parfüme, temperaturempfindliche Farbstoffe und dergleichen, werden wie bereits angegeben zweckmäßigerweise mit dem zuvor gewonnenen Granulat vermischt.

Im folgenden werden Beispiele und Versuchsergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens näher beschrieben.

Fig. 1 zeigt schematisch die Versuchsanlage. Sie bestand im wesentlichen aus einer Wirbelkammer 1 mit einem zweigeteilten, getrennt anströmbaren Schlitzboden 2, einer Zellenradschleuse 3 zum Produktaustrag und einem in der Wirbelkammer 1 integrierten Rohrbündelwärmeaustauscher 4, der oberhalb des Schlitzbodens 2 eingebaut war. Zur Rückführung des aufgemahlenden Überkorns diente eine Förderschnecke 5 mit Aufgabebetrachter 6. Das Trocknungsgut, der Slurry, wurde aus einer beheizten Vorlage über die Leitung 7 zu einer Einstoffdüse gepumpt und in das Wirbelbett gesprüht.

Ein Gebläse 8 fördert Wasserdampf durch einen zum Wiederaufheizen (Überhitzen) vorgesehenen Wärmeaustauscher 9 in die Wirbelkammer 1. Zwischen das Gebläse 8 und den Wärmeaustauscher 9 war eine Durchflußmeß- und Regeleinrichtung 10 geschaltet. Der austretende Dampf wurde in einem Zyklon 11 von Staub gereinigt und über einen weiteren Ventilator 12 zurückgeführt. Die Überschußbrüden wurden bei 13 ausgeschleust. Zum Anfahren des Versuchs war ein Anschluß 14 an die Kreislaufleitung für Dampf vorgesehen.

Zu Versuchsbeginn wurde sogenanntes "Turmpulver" als Bettmaterial vorgelegt. Dieses war mit herkömmlicher Trocknung mit heißer Luft in einem Produktionssprühturm hergestellt worden (Schüttgewicht 550 g/l, Restfeuchte ca. 12%). Das Turmpulver enthielt etwa 16 Gew.-% Tenside, ca. 15 Gew.-% Soda sowie 28% Zeolith NaA, etwa 2% Wasserglas, Sokalan (R) sowie übliche Kleinkomponenten.

Nach Fluidisierung des Wirbelgutes mit heißer Luft wurde mit der Einstoffdüse (Bohrung 0,7 mm) der Waschmittelslurry eingesprüht (ca. 30 kg/h bei 6 bar Sprühdruk). Sein Feststoffanteil enthielt die oben angegebenen Komponenten.

Die Ausgangsfeuchte des Slurrys betrug 50%. Die feuchte Abluft wurde teilweise ausgeschleust, zum größten Teil jedoch im Kreislauf gefahren, wobei der im Kreislauf geführte Luftstrom im Wärmeaustauscher 9 vor der Wirbelschicht wieder aufgeheizt wurde. Der ausgeschleuste Luftstrom wurde durch Frischluft wieder ersetzt. Die Temperatur der Luft betrug am Eintritt in die Wirbelschicht etwa 145°C, am Austritt etwa 90°C.

Ein Teil des erzeugten Granulates wurde über die Zellenradschleuse 3 aus dem Wirbelbett ausgetragen, aufgemahlen und über die Förderschnecke 5 als Granulationskeime der Wirbelschicht wieder zugeführt.

Die Verweilzeit des Produktes in der Wirbelschicht war etwa 20 min.

Nachdem über mehrere Stunden keine Zunahme des Schüttgewichtes mehr festgestellt wurde, wurde auf Trocknung mit überhitztem Dampf umgestellt. Der Dampf wurde, wie vorher die Luft, im Kreislauf gefahren. Die Überhitzung des Dampfes erfolgte wieder durch den Wärmeaustauscher 9 vor der Wirbelschicht und den

darin angeordneten Rohrbündelwärmeaustauscher 4. Die Dampfeintrittstemperatur betrug im Mittel 150°C, die Dampftemperatur am Austritt der Wirbelschicht 105°C. Der Slurrydurchsatz war 30 kg/h. Als Bettvorlage wurde zu Beginn der Dampftrocknung das in den Vorversuchen mit Lufttrocknung produzierte Granulat verwendet. Die Verweilzeit des Produktes in der Wirbelschicht betrug etwa 20 min.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1 zeigt die Schüttgewichte von drei aus dem Wirbelbett entnommenen Proben:

Probe 3 am Ende der Versuche mit Lufttrocknung

Probe 6 nach Trocknung mit Dampf und einfachem Betaustausch

Probe 7 nach Trocknung mit Dampf und zweifachem Betaustausch.

Tabelle 1

Probe	3	6	7
Kreislaufgas	Luft	Dampf	Dampf
Gaseintritts- temperatur (°C)	140	150	152
Gasaustritts- temperatur (°C)	100	108	108
Gasdurchsatz (Betriebs- m ³ /h)	635	940	945
Produktdurch- satz (kg/h)	30	30	30
TS ein (Gew.-%)	50	50	50
TS aus (Gew.-%)	94,3	94,9	94,3
Schüttdichte (g/l)	687	780	820

TS = Trockensubstanzgehalt

Zu beobachten ist eine deutliche Zunahme des Schüttgewichtes von 687 mg/l der Probe 3 über 782 mg/l der Probe 6 auf 820 mg/l der Probe 7. Die Restfeuchte betrug in allen Fällen ca. 5% (gemessen mit Infrarottrocknung bei 135°C und 7 min).

Die durchgeführten Siebanalysen (Tabelle 2) zeigen eine Verschiebung zu größeren Teilchen bei der Trock-

nung mit Dampf.

Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop zeigen bei den dampfgetrockneten Partikeln (Fig. 2, 25-fache Vergrößerung, Probe 7) eine wesentlich glattere und gleichmäßigere Oberfläche gegenüber den luftgetrockneten (Fig. 3, 25-fache Vergrößerung, Probe 3). Aufnahmen des Korninneren zeigen gleichzeitig weniger und kleinere Poren bei dem dampfgetrockneten Granulat.

Anbackungen am Wärmeaustauscher 4 in der Wirbelschicht sowie Produktschäden durch direkten Kontakt mit den Wärmeaustauscherrohren wurden nicht beobachtet.

Tabelle 2

Siebanalyse

Probe	3	6	7
größer als 1,6 mm	9,8	46,5	31,4
größer als 0,8 mm	46,9	43,3	56,7
größer als 0,4 mm	27,6	8,3	10,9
größer als 0,2 mm	8,9	1,3	0,8
größer als 0,1 mm	3,4	0,5	0,3
kleiner/gleich 0,1 mm	3,5	0,2	0,2

Bezugszeichenliste

- 1 Wirbelkammer
- 2 Schlitzboden (Anströmboden)
- 3 Zellenradschleuse
- 4 Wärmeaustauscher
- 5 Förderschnecke
- 6 Aufgabetrichter
- 7 Leitung
- 8 Gebläse
- 9 Wärmeaustauscher
- 10 Durchfluß-, Meß- und Regeleinrichtung
- 11 Zyklon
- 12 Ventilator
- 13 Überschußbrüden
- 14 Anschluß

Patentansprüche

1. Verfahren zur insbesondere kontinuierlichen Herstellung von schütt- und rieselfähigen Granulaten von Wertstoffen oder Wertstoffgemischen, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind, aus ihren wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen durch Wirbelschicht-Sprühgranulation in einem heißen Fluidisierungsgas im Bereich des Normaldrucks, dadurch gekennzeichnet, daß man mit überhitztem Wasserdampf als Fluidisierungsgas arbeitet, dabei das Granulat vor dessen Gefährdung durch thermische Einwirkung aus dem Granulator austrägt und die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Gutes gegebenenfalls durch Zusatz zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigter Mischungsbestandteile und/oder eine Nachbehandlung

sicherstellt und daß man im geschlossenen System mit einem Wasserdampfkreislaufstrom arbeitet, dem man den verdampften Wasseranteil des Einsatzgutes als Teilstrom entzieht und die abgegebene Wärmeenergie wieder zuführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Heißdampf sowohl über im Wirbelbett integrierte als auch über externe Wärmeaustauscher Wärmeenergie zuführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Trocknung thermisch besonders empfindlicher Wertstoffe oder Gemische daraus dem Heißdampf ausschließlich über externe Wärmeaustauscher Wärmeenergie zuführt, wobei man kürzere Verweilzeiten als bei im Wirbelbett integrierten Wärmeaustauschern einstellt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den dem Wasserdampfkreislaufstrom entzogenen Teilstrom von mitgetragenen Anteilen des Einsatzguts reinigt und als Brauchdampf anderweitig verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Anteil des dem Wasserdampfkreislaufstrom entzogenen Teilstroms kondensiert und zusammen mit den darin enthaltenen Wertstoffen, gegebenenfalls nach vorheriger Aufkonzentrierung, zur Zubereitung der zu trocknenden wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Innendrücken des dampferfüllten Systems im Bereich des Normaldrucks, aber dabei vorzugsweise mit derart angehobenen Drücken arbeitet, so daß Lufteinbrüche, beispielsweise an Schädstellen, in das System verhindert werden, wobei System-Innendrucke unterhalb etwa 50 mbar bevorzugt sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur zumindest teilweisen Bindung des im nicht vollständig getrockneten Produkt enthaltenen Restwassers Hilfsstoffe einsetzt, so daß die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockenguts sichergestellt ist, und diese Hilfsstoffe, zumindest anteilsweise, den wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen schon vor der Wirbelschicht-Sprühgranulation zumischt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hilfsstoffe zur Bindung des Restwassers Komponenten des Netz-, Wasch- bzw. Reinigungsmittels, insbesondere Builder, Waschalkalien und/oder Ställmittel einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trocknung mit dem überhitzten Wasserdampf in der Wirbelschicht bei Restwassergehalten im Bereich von etwa 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von etwa 5 bis 15 Gew.-% abbricht und dabei vorzugsweise den Gehalt an freiem, nicht als Kristallwasser gebundenen Wasser auf Werte von höchstens etwa 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des aus der Wirbelschicht ausgetragenen Gutes, begrenzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Wärme ausschließlich über die Dampfphase eingebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasserdampf einer Eintrittstemperatur von etwa 270 bis 350°C als Fluidisierungsgas für die Wirbelschicht einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei man die Wärme zusätzlich über in das Wirbelbett integrierte Wärmeaustauscher einbringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintrittstemperatur des Wasserdampfes bei 150 bis 180°C liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß unter wenigstens anteiliger Rückgewinnung der Kondensationswärme des ausgeschleusten Dampfanteiles und dabei bevorzugt mit Rückführung der ausgetragenen Gutanteile in den Primärkreislauf praktisch frei von Abgas und beladenem Abwasser gearbeitet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man den Restfeuchtegehalt des erhaltenen Granulats in einem mindestens einstufigen Nachbehandlungsschritt homogenisiert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den Restfeuchtegehalt in einer weiteren Wirbelschicht mit Luft als Fluidisierungsgas homogenisiert.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das noch Restwasser enthaltende Granulat unter wertstoffschonenden Bedingungen agglomeriert und nachtrocknet bzw. nachbehandelt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit dem Abgas aus dem Wirbelbett entweichenden Feingutanteile abscheidet und als Keime für die Granulatbildung insbesondere intern mit Hilfe eines über dem Wirbelbett angeordneten Staubfilters in das Wirbelbett zurückführt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das Abgas mittels im Kopf des Granulators integrierte und oberhalb des Wirbelbetts angeordnete Tuchfilter reinigt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das Granulat über einen oder mehrere, insbesondere im Anströmboden der Wirbelschichtapparatur eingesetzte Sichter, insbesondere Gegenstrom-Schwerkraft-Sichter aus der Wirbelschicht austrägt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Zubereitungen solcher Wertstoffe oder Wertstoffkombinationen einsetzt, die durch kurzfristige Einwirkung von Wasser und Wasserdampf im Temperaturbereich von 100 bis 120°C nicht geschädigt werden und diesen Temperaturbereich wenigstens für einen Zeitraum von 5 s bis 5 min. in der eingesetzten Zubereitungsform schadlos überstehen.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Zubereitungen wasserlöslicher und/oder unlöslicher organischer und/oder anorganischer Wertstoffe aus Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, wie Komponenten mit Tensid- bzw. Emulgator-Wirkung, anorganische und/oder organische Gerüstsubstanzen oder Builderkomponenten, Waschalkalien, Ställmittel bzw. Neutralsalze, Textilweichmacher, Bleichaktivatoren, Hilfsstoffe zur Verbesserung des Schmutztragevermögens wie

Vergrauungsinhibitoren und Abrasivstoffe dem Verfahren unterwirft.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Wertstoffe ausgewählte Einzelkomponenten organischer oder anorganischer Natur aus den Klassen der Tenside bzw. Emulgatoren oder der Gerüstsubstanzen bzw. Builder, insbesondere aus dem Gebiet der Wertstoffe für Textilwaschmittel, als rieselfähiges Trockengut gewonnen werden.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß Wertstoffabmischungen für den Aufbau von Textilwaschmitteln aufgetrocknet werden, die Tenside zusammen mit Gerüst- bzw. Buildersubstanzen und gewünschtenfalls Waschalkalien und/oder Neutralsalzen enthalten, wobei wenigstens ein Teil der Mehrstoffmischungen zur Bindung und/oder Fixierung von Restwasser befähigt ist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Gewinnung von rieselfähigen Tensid-Feststoffen, insbesondere Aniontensiden auf Naturstoffbasis, die insbesondere in Abmischung mit löslichen anorganischen Salzen zur Absicherung der Rieselfähigkeit und/oder des Schüttgewichtes vorliegen.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Herstellung von getrockneten Wertstoffen auf Silikat-Basis, die insbesondere in Textilwaschmitteln Verwendung finden können und dabei entsprechende quellfähige und/oder nichtquellfähige Vertreter wie Schichtsilikate und/oder Zeolith-Verbindungen, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, umfassen.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Gewinnung von Textil-Waschmittel-Turmpulvern, denen temperatursensitive und/oder wasserdampfplüchtige Komponenten zum Aufbau der fertigen Textilwaschmittel zugesetzt werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

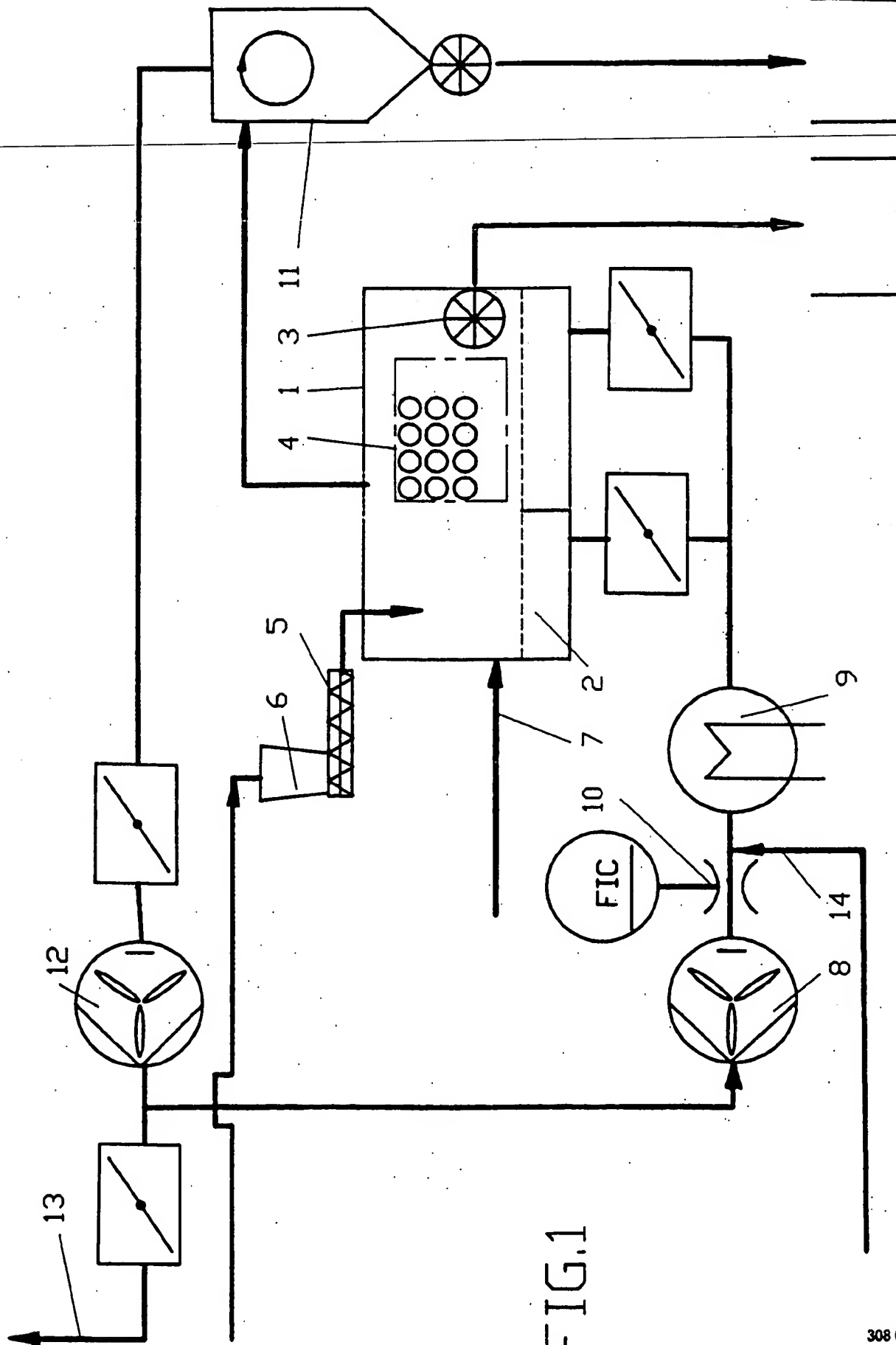


FIG.1

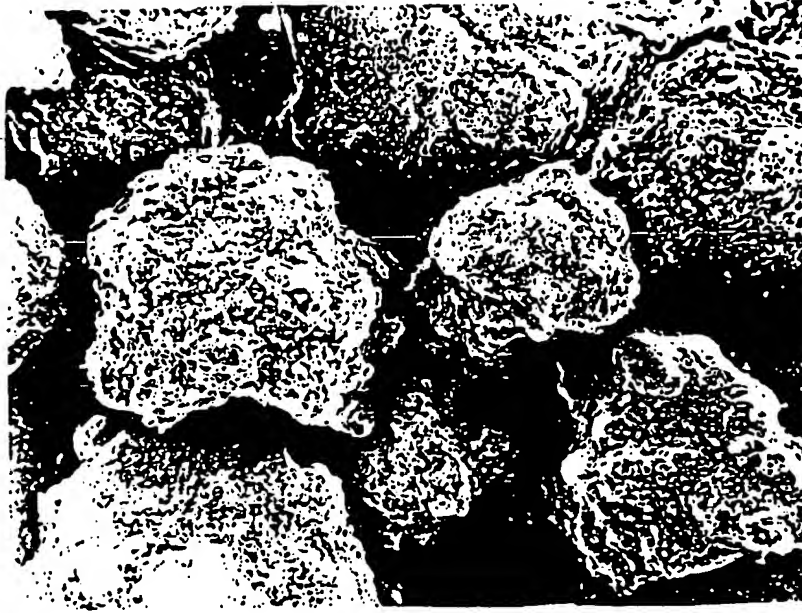


Fig. 2

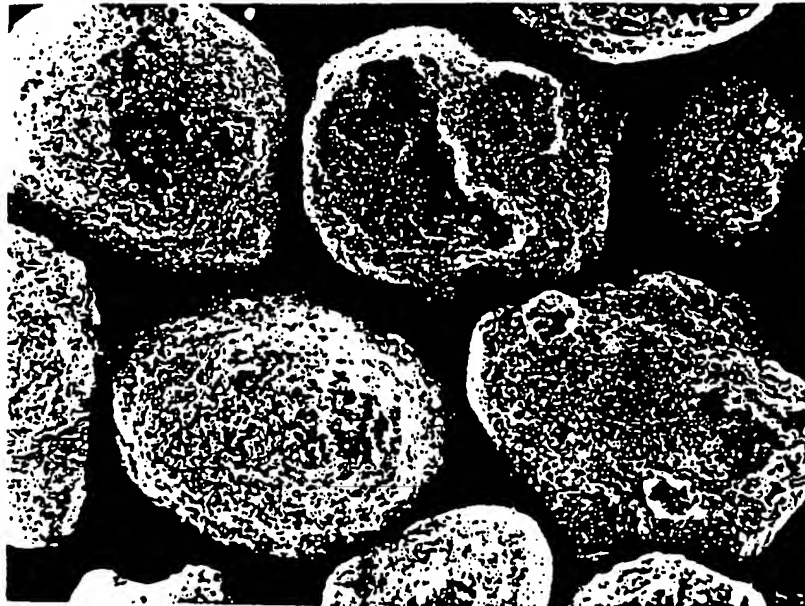


Fig. 3

A process for the production of granules suitable as wetting agents, detergents and/or cleaning products

5 This invention relates to a process for the production of pourable free-flowing granules of useful materials or mixtures thereof, which are suitable as and/or for use in wetting agents, detergents and/or cleaning products, from aqueous solutions and/or suspensions of such materials by fluidized-bed spray granulation in a hot fluidizing gas in the region of normal pressure.

10 Processes for the production of particles on an industrial scale from initially liquid products, i.e. from solutions or suspensions, include in particular spray drying, spray drying with integrated fluidized-bed agglomeration and fluidized-bed spray granulation. For decades now, spray drying has been typically used worldwide for the industrial-scale production of granules from aqueous
15 preparations of useful materials of the type mentioned at the beginning. Hot air or mixtures of air and hot waste combustion gases are used as the drying gas stream. Washing powders and useful materials and mixtures thereof for the production of laundry detergents in pourable free-flowing powder form are industrially obtained in so-called
20 spray-drying towers generally operated at ambient pressure either in countercurrent or, occasionally, in co-current.

The use of fluidized-bed spray granulation for the production of detergent granules is also known from the
25 prior art (Uhlemann in Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990), No. 10, pages 822 - 834 and EP-B-163 836). In this process, which is carried out far more rarely for the production of powder-form wetting agents, detergents and cleaning products, solid particles are kept suspended in an upwardly
30 directed gas stream. In this state, the particles are separated from one another and are thus universally acces-

sible to the droplets formed when liquid is sprayed into the fluidized bed. In addition, intensive heat exchange and mass transfer between the solid particles and the gas stream take place in this state.

5 Now, when a sprayed droplet meets a suspended particle, the liquid product of the sprayed droplet spreads over the solid substrate. The intensive heat exchange and mass transfer with the surrounding gas stream results in drying and solidification of the liquid film. As a result
10 of repeated spraying, spreading and solidification, the particle grows like an onion. The particle with the required particle size is compact and also substantially round.

15 In the fluidized-bed spray granulation of aqueous preparations of the substances mentioned at the beginning, hot air is used as the fluidizing gas in the same way as in spray drying. In addition, the use of nitrogen gas is mentioned in EP-B-163 836.

20 In addition to the discretionary availability of the gas phase, advantages of drying using hot air as the drying gas include inter alia the possibility of working in so-called open systems which enable the moisture-laden hot gas phase to be disposed of without difficulty by discharge into the outside atmosphere. In addition, intensive
25 physicochemical investigations into the course followed by the drying process have shown that drying with hot air takes place effectively and quickly, even where comparatively mild hot gas temperatures are used. The drying process on the moist particle actually begins at comparatively
30 low temperatures, for example at particle temperatures of around 40°C, largely irrespective of the temperature of the hot gas used and continues with a comparatively slow increase in the particle temperature to the boiling range of water under normal pressure. Overall, the drying
35 process in hot air takes place quickly and very effective-

ly, even in the final stages, so that the useful materials are exposed to comparatively mild temperatures during drying to form the free-flowing particles.

Among the disadvantages and limitations of this type of process for the specialist field targeted by the invention of the drying of useful materials or mixtures thereof in the production of laundry detergents and/or cleaning products, the following points are mentioned by way of example. Many of these useful materials are sensitive to oxidation, particularly in the case of organic components. The treatment with hot air can lead to damage, particularly at relatively high temperatures. The drying of organic or substantially organic useful materials, for example surfactants based on natural materials, presents considerable problems through the risk of fire or even explosion of the material being dried. Important useful material components, more particularly detergent-range nonionic surfactants, show a more or less pronounced tendency towards pluming, i.e. the transfer of organic aerosols to the steam-laden waste air of the spray-drying towers. Overall, there is an increased danger of environmental pollution from the large quantities of aqueous, solid and gaseous materials and auxiliaries involved in the process. Thoughts of recirculating the drying gas stream have never materialized successfully in the industrial application of this process.

It is also known that superheated steam can be used instead of hot air as the drying gas in fluidized-bed drying (Gehrmann, Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990), No. 10, pages A 5512 - A 520). Particularly low emissions (wastewater, waste air) are achieved in this case through condensation of the vapors driven out. According to the prior art, however, this process can only be used for relatively heat-resistant products, such as for example lignite or treated sewage. The drying of paper pulp is mentioned as another

application. The same document refers to the use of vacuum
dryers to reduce emissions in the drying of temperature-
sensitive products, but at the same time refers to the
difficulties involved in the continuous operation of such
5 dryers with free-flowing bulk materials.

Problems are also encountered in the drying of temper-
ature-sensitive products in steam fluidized-bed dryers.
This is because the drying rate at temperatures around
150°C is distinctly lower for superheated steam than for
10 hot air. The drying rates can only be increased by raising
the operating temperature to 250°C. Accordingly, where
superheated steam is used as the drying gas, useful materi-
als of the type mentioned at the beginning can only be
dried to typical residual moisture contents in acceptable
15 drying times at high operating temperatures at which
unacceptable damage to the material being dried occurs.

Accordingly, the problem addressed by the present
invention was to improve the process mentioned at the
beginning so that it could be carried out free from waste
20 gases and free from polluted wastewater without any deteri-
oration in the quality of the granules obtained where the
process is carried out on an industrial scale.

According to the invention, the solution to this
problem is characterized in that superheated steam is used
25 as the fluidizing gas, the granules are discharged from the
granulator before they can be damaged by heat and the long-
term pourability and flowability of the material thus dried
is optionally established by addition of mixture constitu-
ents capable of binding limited quantities of water and/or
30 by an aftertreatment and in that the process is carried out
in a closed-loop system comprising a steam circuit from
which the water evaporated from the starting material is
removed as a partial stream and the thermal energy released
is returned. Energy can be supplied outside the drying
35 vessel by superheating the steam and/or inside the drying

vessel via integrated heat exchangers.

Earlier patent application DE-A 40 30 688 describes a process for obtaining fine-particle, solid, pourable or flowable useful materials or mixtures thereof for wetting agents, detergents and/or cleaning products from aqueous preparations of the materials, in which superheated steam is used as the drying hot gas stream and drying of the particulate material is terminated before it is damaged by heat. If necessary, the long-term pourability or flowability of the material thus partly dried is established by addition of mixture constituents which are capable of binding limited quantities of water. In addition to or instead of this measure, the particulate material may also be aftertreated to homogenize its residual moisture content and/or subsequently dried under moderate conditions.

However, spray drying is used for the production of granules in this earlier application. Fluidized-bed drying is merely mentioned as an option for the aftertreatment of the dried material.

The present invention, which is described hereinafter, relates to a specific embodiment of the process according to the earlier application cited above. In the interests of full and complete disclosure of the invention, the disclosure of this earlier application is specifically included in the disclosure of the present invention.

It is important in this connection to bear in mind the fact that practical experience in the application of drying processes using superheated steam as the drying gas has been very limited up till now although, basically, this technology has been known since the beginning of this century and has been repeatedly described in the literature. Earlier application DE-A 40 30 688 deals in detail with the relevant prior-art literature. Reference is made here to the corresponding observations in the earlier application and solely to the following publications which

in turn cite numerous publications on this subject: A.M. Trommelen et al. "Evaporation and Drying of Drops in Superheated Vapors" AIChE Journal 16 (1970) 857-867; Colin Beeby et al. "STEAM DRYING" Plenary Lecture, Proc. 4th Int. Drying Sym. Kyoto (eds. R. Toei and Arun S. Mujumdar) 1984, Vol. 1, 51-68 and W.A. Stein "Berechnung der Verdampfung von Flüssigkeit aus feuchten Produkten im Sprühturm (Calculating the Evaporation of Liquid from Moist Products in Spray Drying Towers)", Verfahrenstechnik 7 (1973), 262-267.

10 There is a fundamental difference between drying with hot air and drying with superheated steam which is crucial to the understanding of the invention: where hot air is used, the drying process begins effectively at relatively low material temperatures. The removal of water is so pronounced that drying is almost complete on reaching a material temperature of around 100°C. For example, up to about 90% of the total water present has already been removed from the droplet by this time. The temperature profile of the droplet is completely different where superheated steam is used. By condensation of the superheated steam on the cooler starting material and release of the heat of condensation to the material to be dried, the aqueous drop is spontaneously heated to the boiling temperature of the water under the operating conditions, i.e. to temperatures of around 100°C where drying is carried out under normal pressure. This boiling temperature is maintained as a minimum temperature in the drop of material throughout the entire drying process. The particular level of charging of the aqueous phase with the dry materials to be obtained leads to individual upward deviations of the temperature profile at an earlier or later stage, depending on the degree of drying of the drop.

35 In the process according to the invention, in which certain limitations regarding the result of drying in the end product are intentionally accepted, use is made of the

various advantages of replacing hot air by superheated steam in fluidized-bed spray granulation precisely in the case of the temperature-sensitive material with which the invention is concerned. According to the invention, a crucial element in this regard is the acceptance in the dried material of residual moisture contents which can be quite considerable, depending on the particular case, and at the same time the establishment of the long-term pourability and flowability of the granular material thus dried either by optional auxiliaries and/or by an aftertreatment, for example after-drying. The auxiliaries used may in turn be selected useful materials for the application envisaged or inert materials, as will be explained hereinafter. According to the invention, it is thus possible to maintain the quality standards of the well known complex requirements which the multicomponent mixtures based on organic and inorganic components, for example laundry detergents, with which the invention is concerned, are expected to satisfy without any reduction in quality and without losing any of the advantages of drying with superheated steam. Oxidation processes involving vulnerable components of the wetting agents, detergents and cleaning preparations are suppressed; dangers of fire and explosions are eliminated. Since the drying steam is circulated, no unwanted components are discharged into the surrounding atmosphere. Only the vapors formed from the material to be dried have to be removed from the circuit and cleaned. Any fractions of material removed in the process are utilised. Other technological advantages regarding the design of the corresponding apparatus can also be utilized.

The energy introduced into the steam circuit outside the fluidized bed may be introduced in any known form, although indirect heat transfer is preferred. The use of tube-bundle systems, through which heating gases of any origin on the one hand and - separately therefrom - the

steam to be heated on the other hand flow, is mentioned as an example.

In one particularly important embodiment of the invention, this indirect introduction of energy into the steam circuit is carried out by one or more integrated burners with indirect transfer of heat to the steam, the hot combustion gases being directly introduced into the heat exchanger - integrated in the steam circuit - on the burner side. The temperature of the combustion gases may be, for example, in the range from about 400 to 1000°C and, more particularly, is in the range from about 650 to 960°C. In the interests of optimal heat utilization and hence to reduce the costs of the process as a whole, it can be useful if the waste gases are also partly and, preferably, substantially completely circulated. For example, at least 30% by volume and preferably more than 40% by volume of the hot waste gases can be recirculated after leaving the integrated heat exchanger for the further utilization of energy. The quantity of waste gases recirculated preferably amounts to more than 60% by volume and often to around 70% by volume of the combustion gases introduced. The burner may be operated with any of the usual fuel gases, more particularly natural gas or comparable lower hydrocarbons or hydrocarbon mixtures and/or hydrogen.

In the process according to the invention, thermal energy is mainly supplied to the superheated steam through internal or external heat exchangers, the superheated steam serving as transfer medium. The reliable and total absence of pollutants, particularly oxygen and carbon dioxide, in the drying gas ensures that the material to be dried does not undergo unwanted oxidation and also rules out the formation of carbonate salts or carbonate deposits that are unavoidable in the mostly basic useful materials with which the invention is concerned where drying gases containing waste gas are used. The use of heat exchangers integrated

in the fluidized bed for additional heating provides for the particularly effective transfer of heat and for a considerably lower steam temperature than heating solely by introduction of superheated steam to obtain the same residual moisture content so that thermal stressing of the material to be dried is minimal. This variant of the process is particularly suitable for drying materials of medium temperature sensitivity. In the drying of thermally more sensitive useful materials and mixtures thereof, it is of greater advantage to use only external heat exchangers with shorter residence times than in the case of heat exchangers integrated in the fluidized bed.

The process according to the invention is carried out in a closed-loop system with a steam circuit from which the water evaporated from the starting material is removed while the energy released in particular in the drying step is returned to the circuit. In one important embodiment, the steam removed is first freed from entrained fractions of the starting material and put to another use as process steam, if desired after its temperature and pressure have been adapted to the conditions prevailing there. In another embodiment of the process according to the invention, it is useful to condense at least part of the steam removed. The aqueous liquid phase accumulating together with the fractions of the useful material present therein (having been removed from the circuit) is used, preferably after concentration, for the preparation of the aqueous solutions and/or suspensions to be dried.

In another preferred embodiment, the process is carried out with internal pressures of the steam-filled system in the region of normal pressure. In this embodiment, however, such elevated pressures are established in the circuit that air can be reliably prevented from penetrating the steam-filled circuit, for example in damaged areas which can never be completely ruled out in industrial

installations.

Working in the region of normal pressure enables the process to be carried out relatively free from complications, even in industrial plants, with the necessary high throughputs per unit of time. Since foreign gas, particularly air, is unable to penetrate into the steam-filled circulation system, secondary damage to the high product quality required is reliably avoided. Suitable working pressures are, for example, in the range up to about 150 mbar, preferably up to about 75 mbar and, more preferably, below 50 mbar excess pressure. The range from about 5 to 15 mbar excess pressure can be of particular advantage. Drying with superheated steam in accordance with the invention is of course also possible in principle at reduced pressures, particularly moderate reduced pressures, although in this case increased outlay on equipment is necessary for ensuring the absence of possible damaged areas in the circulation system which could initiate the unwanted penetration of air.

The fact that optimal drying results by the effect of superheated steam on the end process product are not necessary is a crucial aspect of the teaching according to the invention. Residual moisture contents, even of a significant level, can be tolerated providing the composition of the material ensures that the residual water is bound so extensively by a form of "internal drying" that the long-term pourability and free flow of the dry material is guaranteed.

If the temperature sensitivity of the useful material or mixture of useful materials to be dried means that considerable quantities of water have to remain in the product subjected to the main drying process, so that this residual water may have to be bound to ensure the long-term pourability and free flow of the dried material, auxiliaries capable of fixing water, preferably in the form of

particulate solids, are used in accordance with the invention. In this case, residual water may be fixed, for example, by binding as water of crystallization. However, limited quantities of water in solid particles of the type
5 in question here can also be bound purely by absorption without causing any unwanted tackiness or adhesion of the particles to one another. The auxiliaries are at least used in quantities sufficient to guarantee pourability and stability in storage despite the residual moisture present
10 in the material.

In one embodiment of the invention, the auxiliaries used to bind the residual water may be added to the dried fresh material, best immediately after it has left the granulator, and intensively mixed therewith. In a preferred
15 embodiment, however, the auxiliaries are at least partly added to the aqueous solutions or suspensions before spray granulation in the fluidized bed. This particular embodiment may always be applied when the particular temperature sensitivity of the material to be dried allows
20 drying to be carried out to such an extent that the residual moisture remaining in the product can be adequately absorbed and bound by the auxiliaries used.

In one embodiment of the process according to the invention of particular advantage in this regard, corresponding useful materials from the field of wetting agents,
25 detergents and/or cleaning products which themselves are sufficiently immune to temperature are used as the auxiliaries capable of binding residual water. Typical examples of such materials are inorganic materials capable of
30 binding water of crystallization from the classes of builder components, washing alkalis and/or so-called fillers, for example silicate compounds capable of binding water of crystallization, more particularly zeolites. One example particularly characteristic of laundry detergents
35 is detergent-quality zeolite NaA which has a calcium

binding power of 100 to 200 mg CaO/g (cf. DE 24 12 837).

Examples of washing alkalis which bind water of crystallization are soda or sodium bicarbonate while sodium sulfate as neutral salt or fillers are capable of binding considerable quantities of water of crystallization. However, in addition to or instead of the above-mentioned auxiliaries capable of binding water of crystallization, the residual water may also be bound by auxiliaries or corresponding useful materials capable of binding water by absorption. Thus, it is known that known starch- or cellulose-based redeposition inhibitors, fabric softeners, particularly those based on inorganic swellable silicates, and also a number of organic surfactant compounds which are solid under normal conditions are capable of absorbing considerable quantities of water without reacting by developing unwanted surface tackiness.

Depending on the temperature sensitivity of the useful materials or mixtures of useful materials used on the one hand and the nature and quantity of the auxiliaries used on the other hand, considerable residual water contents may remain in the dried material without endangering its long-term pourability and free flow. According to the invention, therefore, drying with superheated steam is terminated at residual water contents of the materials removed from the fluidized bed in the range from about 1 to 20% by weight, residual water contents in the range from about 5 to 15% by weight being preferred. The ranges mentioned relate to the weight of the material discharged from the fluidized bed. In another preferred embodiment of the invention, the amount of residual water which is not bound as water of crystallization is limited to at most about 10% by weight and preferably to no more than about 3 to 4% by weight. The foregoing observations on the percentages by weight apply in this case, too.

The working conditions of the process according to the

invention enable high temperatures of the circulated steam phase to be applied in fluidized-bed drying. If the heat is introduced slowly via the steam phase, working temperatures in the range from about 270 to 350°C in the steam phase are particularly suitable. These temperature values apply to the temperature of the optimally heated steam delivered to the fluidized bed.

Where a heat exchanger integrated into the fluidized bed is used, the heat is largely introduced through this heat exchanger. The steam phase is used for fluidization. In this case, the preferred steam entry temperatures are considerably lower, i.e. in the range from 150 to 180°C. The lower drying rate is equalized through the greater length and/or height of the bed and hence through the longer residence time in the drying zone. Accordingly, one of the two embodiments is more advantageous, depending on the temperature sensitivity of the material to be dried.

Considerations based largely on energy factors, including the intended subsequent use of the steam to be removed from the circuit, determine the quantitative ratios between the quantity of water to be evaporated and the quantity of superheated steam delivered. Embodiments which provide only for a limited reduction in the steam temperature after leaving the fluidized bed are possible in this regard whereas, in other embodiments, the thermal energy of the steam can be further utilized to reduce the temperature of the steam to the vicinity of the condensation temperature. It is also possible, as known per se, to divide the fluidized bed into various zones: high-temperature and medium-temperature zones and also a cooling zone.

In one particularly interesting embodiment of the invention, the heat of condensation of the steam removed from the circuit is recovered and utilized. By adopting suitable measures, it is even possible to recycle the small amounts of useful material which have left the primary

~~steam circuit via the superheated steam removed therefrom.~~

To this end, the following procedure, for example, may be adopted using the heat of condensation of the steam removed from the circuit:

5 Using the heat of condensation of the steam removed from the circuit, the steam condensate is concentrated in a preferably multiple-stage evaporation unit. The residual concentrate accumulating is returned to the primary process circuit. More particularly, this residual concentrate may
10 be added to the slurry of useful material to be dried by superheated steam.

 If necessary, a residual gas phase charged with minimal quantities of useful material, which may possibly accumulate during condensation of the superheated steam
15 removed from the primary circuit, may be subsequently worked up, for example by incineration or by treatment in biofilters or in washing units. By this combination of substantially complete recycling of the particular streams and the reliable destruction of final residual traces, the
20 process according to the invention makes it possible for the first time in the industrial field with which the invention is concerned to recover useful materials and mixtures of useful materials from the field of detergents and cleaning products free from waste air and free from
25 polluted wastewater.

 In addition to or instead of using auxiliaries capable of binding residual water, the invention also provides for after-treatment of the partly dried granules initially obtained. The aftertreatment may be carried out by two
30 methods which may even be combined with one another.

 The first of these methods is based on the fact that the individual degree of drying of the particular particle in question is determined by its particle size. If, in accordance with the invention, the drying process is
35 terminated at a time when considerable quantities of

residual moisture are still present in the material, integral consideration of the residual moisture content does only partial justice to reality. By differential consideration of the distribution of this residual moisture over the individual fractions of material, it has been found that the fine or ultrafine fractions can be dried very extensively or completely while the coarser fractions are still so moist that the material removed from the fluidized bed is not guaranteed long-term pourability and free flow. In one important embodiment of the process according to the invention, therefore, "after-drying" of the primary material from the fluidized bed is achieved by an additional, at least single-stage aftertreatment step which - without exposing the powder-form material to the risk of developing tackiness - leads to homogenization of the moisture content over the material as a whole irrespective of the individual particle size. In this way, so much residual moisture can be introduced into the fine and ultrafine material from the still comparatively moist coarse particles of the material that, after this homogenization step, the long-term pourability and free flow of the dried material are guaranteed without further quantities of moisture having to be additionally eliminated from the bulk material.

This aftertreatment step may be carried out by any method which equalizes the moisture content of the individual particles and, at the same time, prevents them from adhering to one another. Circulation, mixing or shaking of the material initially obtained either continuously or discontinuously are mentioned as examples of such methods. Aftertreatment of the material in another following fluidized bed can be particularly suitable.

Any gases, preferably ambient air, may be used for this purpose. Damage to the material by oxidation and unwanted contamination of the waste air is minimal or non-

existent and is easy to control. Since the material to be dried is removed from the fluidized bed at elevated temperature, typically of the order of 105°C, a further slight reduction in the residual moisture content can be obtained
5 by this subsequent homogenization of moisture in a fluidized bed.

However, in addition to or instead of this auxiliary measure, provision can also be made in the process according to the invention for a further reduction in the residual moisture content by additional drying in one or more
10 stages. The after-drying treatment is characterized in that it is carried out under conditions which do not damage the useful materials in the material to be dried. Examples of process parameters for reducing risk include reducing
15 the temperature of the hot gas phase, dispensing with superheated steam as the hot gas and replacing it with drying gases of different origin, for example air and/or inert gas, and changing over to another drying technology.

The process of fluidized-bed spray granulation is
20 based on the growth of nuclei which are either formed in the fluidized bed itself by non-colliding, solidifying spray droplets or are produced through abrasion of solid particles already present or which are delivered to the fluidized bed from outside. If the process is to be
25 carried out continuously, uniform granulation conditions must prevail. All the granules removed from the fluidized bed have to be replaced by an equivalent number of new nuclei. On the other hand, the waste gas has to be freed from fine particles of material entrained therein. However,
30 these fine particles are also nuclei. In order, therefore, to ensure equalization of the above-mentioned particle balance in a particularly simple and economic manner, the fine particles of material escaping from the fluidized bed with the waste gas are separated and returned
35 to the fluidized bed as nuclei for the formation of gran-

ules, ~~more particularly internally by means of a dust~~
filter arranged over the fluidized bed. The fine particles
may be separated from the waste gas in cyclones. In one
advantageous embodiment, however, the waste gas is cleaned
5 by means of cloth filters integrated in the head of the
granulator and arranged above the fluidized bed. This is
a space-saving solution because the waste gases have to be
cleaned in any event and the fine particles returned to the
fluidized bed.

10 To ensure that only granules of the required size are
removed from the fluidized bed, another embodiment of the
invention is characterized in that the granules are dis-
charged from the fluidized bed through one or more classi-
fiers. These classifiers are advantageously arranged in
15 the feed section of the fluidized bed to save space.
Countercurrent gravity classifiers are particularly advan-
tageous.

Aqueous preparations of useful materials and combina-
tions thereof from the field of wetting agents, detergents
20 and/or cleaning products which are not damaged significant-
ly, if at all, by brief exposure to water or steam at a
material temperature of 100 to 120°C are particularly
suitable for use in the process according to the invention.
Components of this type which are not damaged by exposure
25 to temperatures in the range mentioned for at least about
5 s to 5 mins. under the working conditions are particular-
ly suitable useful materials. It is crucial that the
period of exposure to temperatures in this range is kept so
short in the process according to the invention that
30 substantial damage to the material to be dried does not
occur under the working conditions selected. For example,
even surfactant compounds which are basically vulnerable to
hydrolysis are largely undamaged by exposure to these
working conditions for a few seconds to a few minutes
35 providing certain boundary conditions known to the relevant

expert are observed. Thus, aqueous preparations of water-soluble and/or insoluble organic and/or inorganic useful materials from wetting agents, detergents and/or cleaning products which may be assigned, for example, to the following classes may be subjected to drying in the drying process according to the invention: surfactant or emulsifier components, inorganic and/or organic builders or builder components, washing alkalis, fillers or neutral salts, fabric softeners, bleach activators, auxiliaries for improving the soil suspending power of the liquors, such as redeposition inhibitors or even abrasives.

In one important embodiment, the process according to the invention is used to dry mixtures of useful materials for the production of laundry detergents. The aqueous starting materials to be dried contain washing-active surfactants together with builders and, optionally, washing alkalis and/or neutral salts. At least part of the multicomponent mixtures used is capable of binding and/or fixing residual water, more particularly in the form of water of crystallization. As in the spray drying of laundry detergents, the laundry detergent component of mixtures of the type in question is generally not exposed in its entirety to fluidized-bed spray granulation. This is precluded by the extreme temperature sensitivity of peroxide-containing bleach components, such as perborate monohydrate or tetrahydrate, and corresponding other particularly temperature-sensitive components. Enzymes, fragrances, bleach activators and other minor components are mentioned as further examples. Accordingly, the teaching of the present invention also provides inter alia for the production of so-called multicomponent tower powders which contain a large part of the components making up the final detergent in admixture with one another, but which are subsequently treated or mixed with other, liquid and/or solid active components. Known examples of such liquid components are,

in particular, readily volatile nonionic surfactant components which, although no longer discharged into the environment with the waste gas in the process according to the invention, can nevertheless readily be added to the detergent as a whole by subsequent spraying onto absorbent granules which have been prepared in accordance with the invention.

General particulars of useful materials for direct or indirect use in the production of wetting agents, detergents and/or cleaning products using the principles according to the invention are given in the following with reference to typical components of modern laundry detergents.

Suitable anionic surfactants are, for example, soaps of natural or synthetic, preferably saturated, fatty acids. Soap mixtures derived from natural fatty acids, for example coconut oil fatty acid, palm kernel oil fatty acid or tallow fatty acid, are particularly suitable. Soap mixtures of 50 to 100% saturated C_{12-18} fatty acid soaps and 0 to 50% oleic acid soap are preferred.

Other suitable synthetic anionic surfactants are those of the sulfonate and sulfate type. The process according to the invention can have particular significance for corresponding compounds of vegetable and/or animal origin.

Suitable surfactants of the sulfonate type are alkylbenzene sulfonates (C_{9-15} alkyl), olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and hydroxyalkane sulfonates, and sulfonates of the type obtained, for example, from C_{12-18} monoolefins with a terminal or internal double bond by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products. Also suitable are the alkane sulfonates obtainable from C_{12-18} alkanes by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization or by addition of bisulfites onto olefins and, more particularly, the esters

of α -sulfofatty acids (ester sulfonates), for example the α -sulfonated methyl esters of hydrogenated coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids.

5 Other important surfactant and emulsifier components in this regard are the so-called disalts which may be obtained by saponification of the above-mentioned α -sulfonated fatty acid methyl esters or by direct sulfonation of fatty acids, more particularly saturated C_{12-18} fatty acids.

10 Suitable surfactants of the sulfate type are the sulfuric acid monoesters of primary alcohols of natural and synthetic origin, i.e. of fatty alcohols, for example coconut oil fatty alcohols, tallow fatty alcohols, oleyl alcohol, lauryl, myristyl, palmityl or stearyl alcohol, or
15 the C_{10-20} oxo alcohols and those of secondary alcohols having the same chain length. Sulfuric acid monoesters of the alcohols of natural and/or synthetic origin ethoxylated in particular with 1 to 6 moles ethylene oxide are also suitable components. Such compounds as 2-methyl-branched
20 C_{9-11} alcohols containing on average 3.5 moles ethylene oxide are mentioned as an example of synthetic alcohols. Sulfated fatty acid monoglycerides are also suitable.

The anionic surfactants may be present in the form of their sodium, potassium and ammonium salts and also as
25 soluble salts of organic bases.

Suitable nonionic surfactants are adducts of 1 to 40 moles and preferably 2 to 20 moles ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic compound essentially containing 10 to 20 carbon atoms from the group consisting of alcohols, carboxylic acids, fatty amines, carboxylic acid amides or
30 alkane sulfonamides. Of particular importance are the adducts of 8 to 20 moles ethylene oxide with primary alcohols, for example with coconut oil or tallow fatty alcohols, with oleyl alcohol, with oxo alcohols or with secondary alcohols containing 8 to 18 and preferably 12 to 18
35

carbon atoms. In addition to the water-soluble nonionics, however, water-insoluble or substantially water-insoluble polyglycol ethers containing 2 to 7 ethylene glycol ether units in the molecule are also of interest, particularly when they are used together with water-soluble nonionic or anionic surfactants. In the process according to the invention, the tendency of nonionic surfactants such as these to be carried over can be taken into consideration by completely or partly applying components of this type to the granules obtained after fluidized-bed spray granulation. The same also applies in particular to nonionic surfactants liquid at room temperature.

Other suitable nonionic surfactants are alkyl glycosides corresponding to the general formula $R-O-(G)_x$, in which R is a primary linear or branched aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms, G stands for a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms and the degree of oligomerization x is between 1 and 10.

Suitable organic and inorganic builders are soluble and/or insoluble components showing a mildly acidic, neutral or alkaline reaction which are capable of precipitating or complexing calcium ions. Suitable and, in particular, ecologically safe builders are finely crystalline synthetic zeolites of the type already mentioned. Other builder components which, in particular, may be used together with the zeolites include (co)polymeric polycarboxylates, such as polyacrylates, polymethacrylates and, in particular, copolymers of acrylic acid with maleic acid, preferably those with 50% to 10% maleic acid. The molecular weight of the homopolymers is generally in the range from 1,000 to 100,000 while the molecular weight of the copolymers is in the range from 2,000 to 200,000 and preferably in the range from 50,000 to 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a molecular weight of 50,000 to 100,000.

Suitable, but less preferred compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ether, in which the acid makes up at least 50%. Other suitable builders are polyacetal carboxylic acids, for example of the type described in US-PSS 4,144,226 and 4,146,495, and also polymeric acids which are obtained by polymerization of acrolein and subsequent disproportionation with alkalis and which are made up of acrylic acid units and vinyl alcohol units or acrolein units.

Suitable organic builders are, for example, polycarboxylic acids which are preferably used in the form of their sodium salts, such as citric acid and nitrilotriacetate (NTA), providing there are no ecological objections to their use.

In cases where a phosphate content can be tolerated, it is also possible to use phosphates, more particularly pentasodium triphosphate, and even pyrophosphates and orthophosphates which act primarily as precipitants for lime salts.

Suitable inorganic non-complexing salts are the bicarbonates, carbonates, borates or silicates of the alkali metals which are also known as "washing alkalis". Of the alkali metal silicates, sodium silicates with an Na_2O to SiO_2 ratio of 1:1 to 1:3.5 are particularly suitable. From the remaining groups of typical detergent ingredients, components from the classes of redeposition inhibitors (soil suspending agents), neutral salts and fabric softeners are particularly suitable for use in the process according to the invention.

Suitable redeposition inhibitors are, for example, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, methyl hydroxyethyl cellulose and mixtures thereof. The above-mentioned sodium sulfate is cited as a typical example of a suitable representative of the neutral salts. Suitable softeners

are, for example, swellable layer silicates of the montmorillonite type, for example bentonite.

As mentioned above, typical ingredients of detergents and cleaning preparations sensitive to high temperatures, such as bleaches based on per compounds, enzymes from the class of proteases, lipases and amylases, or bacterial strains or fungi, stabilizers, fragrances, temperature-sensitive dyes and the like, are best mixed with the granules obtained beforehand.

Examples and test results of the process according to the invention are described in detail in the following.

Figure 1 diagrammatically illustrates the test installation. It consists essentially of a fluidizing chamber 1 comprising a split, separately feedable slotted diffuser 2, a star wheel 3 for the removal of product and a tube-bundle heat exchanger 4 which is integrated in the fluidizing chamber 1 and which is installed above the slotted diffuser 2. A screw conveyor 5 with a feed hopper 6 is used to return oversize material after grinding. The material to be dried, i.e. the slurry, is pumped from a heated tank to a one-component nozzle through the pipe 7 and sprayed into the fluidized bed.

A blower 8 transports steam through a heat exchanger 9 used for reheating (superheating) into the fluidizing chamber 1. A throughflow meter and controller 10 is arranged between the blower 8 and the heat exchanger 9. The issuing steam is freed from dust in a cyclone 11 and is returned by another fan 12. The excess vapors are removed from the circuit at 13. A connection 14 to the steam circulation pipe is provided for starting the test.

At the beginning of the test, so-called "tower powder" was introduced as the bed material. It had been produced by conventional drying with hot air in a production spray drying tower (apparent density 550 g/l, residual moisture approx. 12%). The tower powder contained approx. 16% by

weight surfactants, approx. 15% by weight soda and 28% zeolite NaA, approx. 2% waterglass, Sokalan®, and typical minor components.

5 After the bed material had been fluidized with hot air, the detergent slurry was sprayed in (approx. 30 kg/h at 6 bar spraying pressure) through the one-component nozzle (bore diameter 0.7 mm). The solids component of the slurry contained the constituents mentioned above.

10 The initial moisture content of the slurry was 50%. The moist waste air was partly removed from the circuit, but largely circulated, the circulated air stream being reheated in the heat exchanger 9 before the fluidized bed. The air stream removed from the circuit was replaced by fresh air. The temperature of the air on entering the
15 fluidized bed was approximately 145°C; its exit temperature was approximately 90°C.

Some of the granules produced were removed from the fluidized bed by the star wheel 3, ground up and returned to the fluidized bed by the screw conveyor 5 as granulation
20 nuclei. The residence time of the product in the fluidized bed was approximately 20 minutes.

When no further increase in apparent density was observed after several hours, the system was switched to drying with superheated steam. The steam was circulated in
25 the same way as the air. The steam was again superheated by the heat exchanger 9 before the fluidized bed and the tube-bundle heat exchanger 4 arranged therein. The average steam entry temperature was 150°C, the temperature of the steam on leaving the fluidized bed being 105°C. The
30 throughput of slurry was 30 kg/h. The granules produced in the previous tests based on drying with air were used as the bed material at the beginning of the steam drying phase. The residence time of the product in the fluidized bed was approximately 20 minutes.

35 The test results are set out in Tables 1 and 2.

Table 1 shows the apparent densities of three samples taken from the fluidized bed:

- Sample 3 at the end of the tests with air drying
 5 Sample 6 after drying with steam and 1x bed exchange
 Sample 7 after drying with steam and 2x bed exchanges

Table 1

10	Sample	3	6	7
	Recycle gas	Air	Steam	Steam
	Gas entry temperature (°C)	140	150	152
15	Gas exit temperature (°C)	100	108	108
	Gas throughput (operating m ³ /h)	635	940	945
	Product throughput (kg/h)	30	30	30
20	DM in (% by weight)	50	50	50
	DM out (% by weight)	94.3	94.9	94.3
	Apparent density (g/l)	687	780	820

DM = Dry matter content

25

As can be seen, there is a distinct increase in the apparent density from 687 g/l in the case of sample 3 to 782 g/l in the case of sample 6 and finally to 820 g/l in the case of sample 7. In every case, the residual moisture content was approx. 5% (as measured by infrared drying for 7 mins. at 135°C).

30

The sieve analyses (Table 2) indicate a shift towards larger particles in the steam drying phase.

Photographs taken with an optical microscope show that the air-dried particles have a much smoother and more uniform surface than the steam-dried particles. At the

35

same time, photographs of the particle interior show that the air-dried granules have fewer and smaller pores than the steam-dried granules. This results in considerably better solubility of the steam-dried particles.

- 5 There was no sign of any caking on the heat exchanger 4 in the fluidized bed or of product damage through direct contact with the heat exchanger tubes.

Table 2: Sieve analysis

10

Sample	3	6	7
Larger than 1.6 mm	9.8	46.5	31.4
Larger than 0.8 mm	46.9	43.3	56.7
15 Larger than 0.4 mm	27.6	8.3	10.9
Larger than 0.2 mm	8.9	1.3	0.8
Larger than 0.1 mm	3.4	0.5	0.3
0.1 mm or smaller	3.5	0.2	0.2

List of reference numerals

- 1 Fluidizing chamber
- 2 Slotted diffusor (diffusor)
- 3 Star wheel
- 4 Heat exchanger
- 5 Screw conveyor
- 6 Feed hopper
- 7 Pipe
- 8 Blower
- 9 Heat exchanger
- 10 Throughflow meter and controller
- 11 Cyclone
- 12 Fan
- 13 Excess vapors
- 14 Connection

CLAIMS

1. A process for the production, more particularly the continuous production, of pourable free-flowing granules of useful materials or mixtures thereof, which are suitable as and/or for use in wetting agents, detergents and/or cleaning products from aqueous solutions and/or suspensions of such materials by fluidized-bed spray granulation in a hot fluidizing gas in the region of normal pressure, characterized in that superheated steam is used as the fluidizing gas, the granules are discharged from the granulator before they can be damaged by heat and the long-term pourability and flowability of the material thus dried is optionally established by addition of mixture constituents capable of binding limited quantities of water and/or by an aftertreatment and in that the process is carried out in a closed-loop system comprising a steam circuit from which the water evaporated from the starting material is removed as a partial stream and the thermal energy released is returned.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that thermal energy is introduced into the superheated steam both through heat exchangers integrated in the fluidized bed and through external heat exchangers.
3. A process as claimed in claim 1, characterized in that, in the drying of useful materials particularly sensitive to heat or mixtures thereof, thermal energy is introduced into the superheated steam solely through external heat exchangers, the residence time in the external heat exchangers being shorter than in the case of heat exchangers integrated into the fluidized bed.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the steam removed from the steam circuit is freed from particles of the starting material entrained therein and put to other uses as recycle steam.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, charac-

terized in that at least part of the steam removed from the steam circuit is condensed and is reused together with the useful materials present therein, optionally after preliminary concentration, for preparing the aqueous solutions and/or suspensions to be dried.

5 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the steam-filled system is operated under internal pressures in the region of normal pressure, but preferably under such high pressures that air is unable to
10 penetrate into the system, for example in damaged areas, internal system pressures below about 50 mbar excess pressure being preferred.

15 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that auxiliaries are used for at least partly binding the residual water present in the incompletely dried product so that the long-term pourability and free flow of the dried material is guaranteed, the auxiliaries in question being at least partly incorporated in the aqueous solutions or suspensions before the fluidized-bed
20 spray granulation process.

8. A process as claimed in claim 7, characterized in that components of the wetting agent, detergent or cleaning product, more particularly builders, washing alkalis and/or fillers, are used as the auxiliaries for binding the
25 residual water.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the drying with superheated steam in the fluidized bed is terminated at residual water contents in the range from about 1 to 20% by weight and, more particularly, in the range from about 5 to 15% by weight and, at the same time, the content of free water not bound as water of crystallization is limited to values of at most about 10% by weight, based on the weight of the material discharged from the fluidized bed.

35 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, the heat

being introduced solely via the steam phase, characterized in that steam having an entry temperature of about 270 to 350°C is used as the fluidizing gas for the fluidized bed.

11. A process as claimed in any of claims 1 to 9, the heat being additionally introduced through heat exchangers integrated in the fluidized bed, characterized in that the entry temperature of the steam is in the range from 150 to 180°C.

12. A process as claimed in claim 16, characterized in that it is carried out with at least partial recovery of the heat of condensation of the steam removed from the circuit and preferably with recycling of the discharged fractions of material to the primary circuit substantially free from waste gas and polluted wastewater.

13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that the residual moisture content of the granules obtained is homogenized in an at least one-stage aftertreatment step.

14. A process as claimed in claim 13, characterized in that the residual moisture content is homogenized in another fluidized bed with air as the fluidizing gas.

15. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that the granules still containing residual water are agglomerated and after-dried or aftertreated under conditions which do not affect the useful material.

16. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that the fine particles escaping from the fluidized bed with the waste gas are separated and returned to the fluidized bed as nuclei for granule formation, more particularly internally by means of a dust filter arranged over the fluidized bed.

17. A process as claimed in claim 16, characterized in that the waste gas is cleaned by cloth filters integrated in the head of the granulator and arranged above the fluidized bed.

18. A process as claimed in any of claims 1 to 17, characterized in that the granules are discharged from the fluidized bed through one or more classifiers, more particularly countercurrent gravity classifiers, arranged in particular in the feed plate of the fluidized bed.

19. A process as claimed in any of claims 1 to 18, characterized in that aqueous preparations of useful materials or combinations of useful materials which are not damaged by brief exposure to water and steam at temperatures of 100 to 120°C and which, in the formulation used, withstand temperatures in this range without damage for at least 5 s to 5 minutes are used.

20. A process as claimed in any of claims 1 to 19, characterized in that aqueous preparations of water-soluble and/or insoluble organic and/or inorganic useful materials from wetting agents, detergents and/or cleaning products, such as surfactants and emulsifiers, inorganic and/or organic builders or builder components, washing alkalis, fillers or neutral salts, fabric softeners, bleach activators, auxiliaries for improving soil suspending power, such as redeposition inhibitors and abrasives, are subjected to the process.

21. A process as claimed in any of claims 1 to 20, characterized in that individual components of organic or inorganic character selected as useful materials from the classes of surfactants and emulsifiers or builders, more particularly from the field of useful materials for laundry detergents, are obtained as the free-flowing dry material.

22. A process as claimed in any of claims 1 to 21, characterized in that mixtures of useful materials for the production of laundry detergents containing surfactants together with builders and, optionally, washing alkalis and/or neutral salts are dried, at least part of the multicomponent mixtures being capable of binding and/or fixing residual water.

23. A process as claimed in any of claims 1 to 22 for the
production of free-flowing surfactant solids, more particu-
larly anionic surfactants based on natural materials, which
are present in particular in admixture with soluble inor-
5 ganic salts for ensuring free flow and/or pourability.
24. A process as claimed in any of claims 1 to 22 for the
production of dried silicate-based useful materials which
may be used in particular in laundry detergents and which
comprise corresponding swellable and/or non-swellable
10 representatives, such as layer silicates and/or zeolite
compounds, more particularly detergent-quality zeolite NaA.
25. A process as claimed in any of claims 1 to 22 for the
production of laundry detergent tower powders to which
temperature-sensitive and/or steam-volatile components are
15 added for the production of the final laundry detergents.